

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra metalurgie a slévárenství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Marie Radošovská**
Studijní program: N2109 Metalurgické inženýrství
Studijní obor: 2109T035 Technologie výroby kovů
Téma: **Vliv skladby uhelné vsázky na kvalitu metalurgického koksu**
Effect of Coal Charge Structure on Metallurgical Coke Quality

Zásady pro vypracování:

1. Analýza současných literárních poznatků charakterizujících základní požadavky na skladbu uhelné vsázky a metalurgického koksu s ohledem na užití práškového uhlí jako náhradního paliva
2. Souhrn literárních poznatků z oblasti vlivu skladby uhelné vsázky na kvalitu metalurgického koksu
3. Experimentální studium a stanovení vlivu změny skladby uhelné vsázky na vlastnosti metalurgického koksu
4. Zhodnocení možnosti změny uhelné vsázky pro podmínky českých vysokých pecí
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] Babich, A. et al. *IRONMAKING*. Textbook, RWTH Aachen University, Aachen 2008, 402 p. ISBN 386-13-099-71.
- [2] Roubíček, V., Buchtele, J. *UHLÍ – zdroje, procesy, užití*. Montanex, Ostrava 2002, 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [3] Články z odborných časopisů fondu Ústřední knihovny, VŠB-TU Ostrava, jako např. *Hutnické listy*, *ISIJ International*, *Metallurgical and Materials Transaction*, *Stahl und Eisen*, *Steel Research International* aj.
- [4] Články z vědeckých publikací získaných pomocí e-zdrojů, jako např. *Springer Link*, *Scopus* aj. nebo z odborných databází, jako např. *Metadex*, *Metal* aj.
- [5] Sborníky z konferencí, jako např. *ISSTech*, *METAL* aj.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

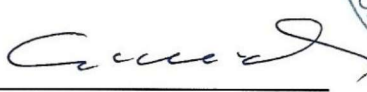
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.**

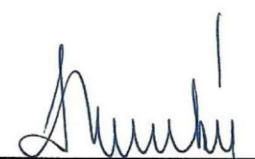
Konzultant diplomové práce: doc. Ing. Ján Kret, CSc.

Datum zadání: 15.11.2011

Datum odevzdání: 20.04.2012




prof. Ing. Karel Michalek, CSc.
vedoucí katedry


prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 5. Obsah DP |
| 2. Zásady pro vypracování DP | 6. Textová část DP |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 7) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

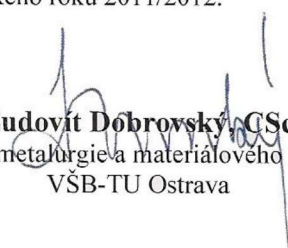
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2011/2012.

Ostrava 15. 11. 2011


Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 20. 4. 2012

..... Marie Radošorská /
.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat za odborné vedení diplomové práce, která byla vypracována v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0069, své vedoucí paní Ing. Pavlíně Pustějovské, Ph.D. a za pomoc a připomínky k této práci svému konzultantovi doc. Ing. Jánů Kretovi, CSc., které přispěly k vytvoření této diplomové práci.

Abstrakt

Celá desetiletí se vysokopeční technika zajímala především o vlastnosti rudné vsázky, zatímco koks byl na okraji zájmu, neboť se v tehdejších podmínkách jevil jako dostatečně kvalitní. V současné době však rostou požadavky na kvalitu vysokopečního koksu, zejména na přiměřenost jeho reaktivity. O úrovni parametru reaktivity rozhoduje především složení a vlastnosti uhelné směsi pro koksování. Náplní předložené diplomové práce je proto statistické hodnocení těsnosti a charakteru vzájemného vztahu mezi vybranými vlastnostmi uhelné směsi a reaktivitou koksu. Pro statistickou analýzu byl použit software Statgraphic s využitím jak jednoduché lineární regrese, tak vícenásobné lineární regrese. Získané regresní rovnice umožňují statisticky významnou predikci reaktivity koksu, případně jeho pevnosti po reakci s CO_2 , a tedy i jejich následné řízení změnou složení a vlastností uhelných směsí.

Klíčová slova: vysokopeční koks, uhelná směs, reaktivita, statistická analýza, regresní model

Abstract

Blast furnace technique has been interested in iron ore charge, meanwhile coke was not studied because in that time conditions seemed to be good enough. Nowadays the requirements for blast furnace coke has risen, especially, requirements for coke reactivity. The level of reactivity parameter is determined primarily by the composition and properties of coal mixtures for coking. The thesis deals with a statistical analysis of the tightness and characteristics of the relationship between selected properties of coal mixture and coke reactivity. Software Statgraphic using both simple linear regression and multiple linear regressions was used for the calculations. Obtained regression equations provide a statistically significant prediction of the reactivity of coke, or its strength after reduction of CO_2 , and thus their subsequent management by change in composition and properties of coal mixture.

Key Words: blast-furnace coke, coal blend, reactivity, statistical analysis, regression model

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU	2
3	PROBLEMATIKA SOUČASNÉHO VYSOKOPECNÍHO POCHODU A JEHO INOVACE.....	4
3.1	Vlastnosti vysokopecního koksu	7
3.2	Funkce koksu ve vysoké peci	12
3.2.1	Kvalita koksu.....	13
3.2.2	Kvalita koksu ve vysoké peci.....	16
3.3	Reaktivita koksu v konkrétních podmínkách vysoké pece	17
4	REAKTIVITA KOKSU V KONKRÉTNÍCH PODMÍNKÁCH ČESKÝCH KOKSOVEN.....	19
5	ZÍSKÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT PRO HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ UHLÍ A Z NĚHO VYROBENÉHO KOKSU	22
5.1	Experimentální data ze sledovací kampaně.....	22
5.1.1	Stanovení reaktivity CRI a pevnosti koksu po reakci s oxidem uhličitým CSR	22
5.1.2	Hodnoty pro statistické zpracování	25
5.2	Statistické zpracování získaných hodnot.....	27
5.3	Výsledky jednoduché lineární regrese parametrů uhlí a koksu.....	28
5.3.1	Lineární regrese CRI na CSR.....	28
5.3.2	Lineární regrese CRI - popel v uhlí.....	30
5.3.3	CRI – prchavá hořlavina	31
5.3.4	Lineární regrese CRI - Inertinit	33
5.4	Výsledek vícenásobné lineární regrese	35
5.4.1	Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými popel a prchavá hořlavina v uhelné směsi	37
5.4.2	Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými popel a podíl inertinitu v uhelné směsi	39

5.4.3	Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými prchavá hořlavina a podíl inertinitu v uhelné směsi ...	40
5.5	Závislost reaktivity koksu na podílu uhlí z jednotlivých důlních lokalit	41
5.5.1	Vztah mezi složením uhelné vsázky z jednotlivých uhelných komponent a výslednou reaktivitou vyrobeného koksu.....	42
6	ZÁVĚR	48
	Seznam použité literatury.....	51
	Seznam obrázků	55
	Seznam tabulek	56
	Seznam příloh.....	69

1 ÚVOD

Celá desetiletí se vysokopecní technika zajímala především o vlastnosti rudné vsázky, rozdělení zavážených surovin na sazebně, jakost surového železa a injektáž náhradních paliv zatímco koks byl na okraji zájmu, neboť se v tehdejších podmínkách jevil jako dostatečně kvalitní.

V posledním období se však podmínky vysokopecní výroby podstatně změnily. Vzrostla velikost užitečného objemu, pece mají vysoké výkony, množství strusky se výrazně zmenšilo a případný vyšší podíl náhradních paliv silně přispívá ke zmenšení podílu koksu v náplni vysoké pece.

Se snižováním měrné spotřeby koksu především z důvodu snížené tepelné náročnosti pochodu roste i stupeň přímé redukce, což znamená, že již více než jedna třetina koksu se spotřebuje před dosažením úrovně výfučen na přímou redukci a nauhličení železa. To ve svých důsledcích vede k příslušnému zeslabení struktury koksu ve spodní části pece.

Přitom však je nezbytné, aby i za těchto zhoršených podmínek zůstala náplň pece pod plastickým pásmem dostatečně propustná pro kapalné produkty tavby a prodyšná pro plyn. Proto koks i v této oblasti musí vykazovat dostatečnou pevnost a koksová vrstva dostatečnou mezerovitost.

Současná vysokopecní praxe tedy vyžaduje koks s co možno nízkým obsahem alkálií a síry, stabilizovaný, s malým podílem trhlin a bez vnitřních pnutí s minimálním podílem drobných zrn, vysokou pevností a přiměřenou reaktivitou.

Předložená diplomová práce se zaměřuje na složení a vlastnosti uhelné směsi pro výrobu vysokopecního koksu. Pro experimentální část diplomové práce byly uhelné směsi testovány na hmotnost popela v uhlí, na obsah prchavé hořlaviny v uhlí, dilataci uhlí, index puchnutí uhlí a macerálové složení uhlí. U vyrobeného koksu pak byla prováděna zkouška na zjištění parametrů indexu reaktivity koksu (CRI) a pevnost koksu po reakci s CO_2 (CSR). Pomocí softwaru Statgraphic byly tyto výsledky navzájem korelovány jak jednoduchou lineární regresí, tak mnohonásobnou lineární regresí a pomocí výstupů z tohoto softwaru se zjistilo, které parametry uhlí výsledný koks ovlivňují více a které méně.

2 ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU

Pro různé vysoké pece, které mají různé provozní podmínky, se měrná spotřeba koksu liší. Koks pro stabilizovaný vysokopecní pochod potřebuje vysokou odolnost proti otěru. Rozsah optimálních hodnot je dostatečně široký a silně závisí na vlastnostech a provozních podmínkách vysokopecního pochodu.[1]

Metody testování kvality koksu dosáhly běžného využití v průmyslu.[2] Jedná se o index reaktivity koksu (Coke Reactivity Index - CRI) při standardních plynových podmínkách společně s mechanickou pevností koksu po reakci s oxidem uhličitým (CSR index). Pro kvalitní koks by hodnota CRI měla být nízká a index CSR vysoký.[3] Pokud koks reaguje nadměrně s vysokopecními plyny ve vysoké peci, které obsahují rostoucí podíl oxidu uhličitého, koks bude degradován na menší části. Nadměrná degradace koksu vede ke snížení prodyšnosti, zhoršení účinnosti vysokých pecí a zablokování výfučen zbytky koksu.

Existuje úzký vztah mezi CSR indexem a odrazivostí vitrinitu uhlí. Index CSR prochází přes širokou oblast koksovatelného uhlí s průměrnou odrazivostí v rozmezí 1,2% - 1,3% a padá směrem k nižším nebo vyšším hodnotám uhlí.

Přes příznivý vliv vysokého indexu CSR na provoz vysokých pecí a spotřebu paliva je určitá pochybnost o experimentálních podmínkách vztahujících se k CRI a CSR měřením. Některé vysoké pece pracují trvale s nízkým indexem CSR koksu. Na koks ve vysoké peci působí různé teploty a složení plynu. Zplyňování se vyskytuje v mnoha dalších reakcích, některé z nich jsou principiálně redukční pro redukci oxidů železa. Nicméně, žádný jiný test zatím nedosáhl průmyslové aplikace. V praxi dominuje posuzování kvality koksu pomocí CRI CSR zkoušek.

Výběr uhlí a složení směsi jsou hlavními faktory ovlivňující vlastnosti koksu (fyzikální a chemické).[4, 5, 6] Druh a chemické vlastnosti uhlí silně ovlivňují optické textury koksu. Několik studií ukazuje, že vývoj anizotropie (velikost, tvar a intenzita) během karbonizace se liší především druhem uhlí, petrografickým složením uhlí, (plasticitou uhlí a karbonizačními podmínkami, jako jsou míra vytápění, doba a přetlak plynu, k povaze přísad, které se používají v uhelných směsích).[7]

Jak prokázaly studie [8, 9, 10] dominantním faktorem pro posouzení pevnosti koksu je vznik trhlin.

Pro kvalitní predikci je k dispozici několik matematických modelů. První se zaměřují na predikci klasických parametrů pevnosti koksu (ASTM stability a MICUM indexy). [11] Druhá generace modelů využívá pro predikci CRI a CSR indexů, jako parametrů kvality koksu.

Některé matematické modely používají v hodnocení kvality uhlí petrografickou skladbu.[12]

Hodnoty MICUM se pro různé země liší. Např. indexy MICUM pro indické vysoké pece v Ajaokuta dosahují hodnot M10 3,62 % a M40 89,67 %, zatímco v Německu byla hodnota M40 73–76,41% a M10 stanoveno na 5,6 – 6,2 % . Pro japonský koks je hodnota v rozmezí 5,5 – 7 %.[13]

Výsledky výzkumu skladby uhelné vsázky [14] prokázaly vztah mezi podílem typových složek a kvalitou koksu. Naznačily, jaké typové složení vsázky je potřebné pro vyrobení vysoce kvalitního koksu v daných provozních podmínkách a že se při sestavení uhelných směsí bude třeba zaměřovat na typové složení dodaných druhů uhlí.

Ověření nového způsobu predikce kvality koksu na základě rozšířené analýzy macerálů komponent uhelné směsi se v současné době provádí pouze v "základním rozsahu". Existují však přístroje, které jsou schopny provést "rozšířenou analýzu". Výsledky této rozšířené analýzy jsou následně použity jako vstupní údaje v modelu pro predikci kvality koksu. Předpokladem je přesnější odhad parametrů CSR/CRI koksu v porovnání s použitím modelů používajících jako vstup jen analýzu základní.[15]

Náklady na produkci železa ve vysoké peci lze snížit především snížením nákladů na palivo.[16] Foukání prachového (nebo granulovaného) uhlí a zemního plynu, případně injektáž oleje do vysoké pece snižuje náklady na výrobu surového železa. Hlavními přídavnými redukčními činidly jsou uhlí, olej a zemní plyn, mohou se však používat i jiné materiály, jako je například dehet.[17] Přesná finanční bilance závisí ve velké míře na konkrétní lokalitě.[18]

Injektáž pevných odpadů a nehořlavých materiálů, musí probíhat s ohledem na jejich přínos v oblasti kvality surového železa, životnosti pece a především pak s ohledem na ekonomický environmentální efekt.[19] Nové technologie jako recyklace sazebního plynu, injektáž biomasy a podobně snižující emise CO₂, jsou ve vývoji.[20]

3 PROBLEMATIKA SOUČASNÉHO VYSOKOPECNÍHO POCHODU A JEHO INOVACE

Výroba surového železa se realizuje ve vysokých pecích. Do pece šachtového typu se kontinuálně naváží vsázka tvořená rudou, palivem a struskotvornými přísadami. Mezi rudy vhodné pro výrobu surového železa patří magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), popřípadě limonit ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nebo siderit (FeCO_3). Důležité u těchto minerálů je chemické složení - min. 50 % Fe a aby měly co nejméně škodlivých příměsí. Významné jsou také fyzikální vlastnosti a to vlhkost, pevnost a příznivá kusovost (zrna 10 - 25 mm). Jelikož je obohacená železná ruda poměrně jemnozrnná, což způsobuje menší propustnost vsázky, upravuje se na aglomerát, případně pelety (obr. 1). Aglomerát a pelety představují tedy produkty úpravy jemné frakce železné rudy, které byly zpracovány a prošly i procesem obohacení. Kusová ruda se stává čím dál tím vzácnější a zhoršují se její vlastnosti pro účely vysokopecního pochodu.



Obrázek 1 Železonosná vsázka [18]

Palivem ve vysoké peci je metalurgický koks (obr. 2), který zároveň slouží jako redukční činidlo a nahličovadlo. Jde o hmotu s obsahem uhlíku okolo 90 % s vysokou výhřevností. Koks v šachtě vytváří takovou strukturu, přes kterou může proudit vysokopecní plyn, přičemž plyn rovnoměrně proniká do rudných vrstev vsázky. V posledních letech podíl koksu ve vysokopecní vsázce citelně poklesl. Je to důsledek používání náhradních paliv (olej, dehty, uhlí a zemní plyn). V současnosti se ve velkokapacitních vysokých pecích spotřebovává do 500 kg koksového ekvivalentu na 1 tunu surového železa.[21] Kvalitu koksu je možné popsat dvěma širokými kategoriemi vlastností a těmi jsou jeho chemické složení

RADOŠOVSKÁ, M. *Sledování vlivu skladby uhelné vsázky na vlastnosti metalurgického koksu*. VŠB-TU OSTRAVA, FMFI, 2012.

a pevnost ve stavu za studena a za tepla. U chemického složení je podstatný obsah popela a vlhkosti, které by měly být co nejnižší, dále je pak důležitý obsah síry, alkálií a oxidů železa. Kvalita koksu je ovlivňována hlavně tím, jaká směs uhlí se použije, jak se připraví, na době trvání karbonizace, na typu zařízení ve kterém se koks vyrábí i na použitém systému jeho chlazení.



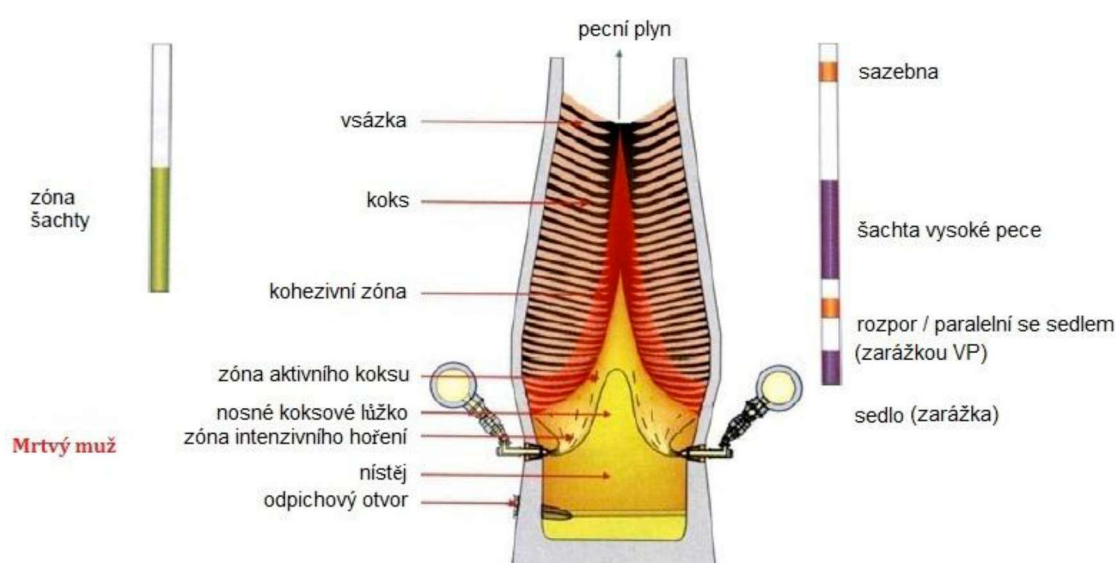
Obrázek 2 Metalurgický koks

Mezi nejpoužívanější struskotvorné přísady patří vysokoprocentní vápenec (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nebo přechodný dolomitický vápenec. Vápenec na sebe váže křemík, který je vždy přítomen v železných rudách jako nežádoucí příměs, vzniká struska (směs křemičitanů vápníku), která na sebe dále váže síru ve formě sulfidů a nezredukované oxidy. Struska má nízkou hustotu, proto v nístěji tvoří na surovém železe souvislý povlak a chrání ho před opětovnou oxidací kyslíkem nebo rozpouštěním dalšího uhlíku z koksu.

Vysokou pec lze rozdělit na 6 teplotních zón (obr. 3). První je sazebna, kde dochází k zavážení vsázky, zaváží se střídavě ruda (aglomerát, pelety, kusová ruda) a koks a slouží k odvádění vysokopecního plynu. Po sazebně následuje šachta, která zabírá největší podíl vysoké pece. V šachtě předává horký vysokopecní plyn své teplo pevné vsázce, teplota vsázky vzrůstá oproti teplotě okolí na cca 950 °C a oxidy železa se v této zóně částečně redukují. Šachta dole přechází v rozpor, který spojuje šachtu se sedlem vysoké pece. V této

oblasti roste teplota dále z 950 °C na 1 250 °C a nastává další redukce oxidů železa uhlíkem koksu, která pokračuje až do zóny sedla. Tvoří se tavenina železa a strusky.[20, 21]

V horní části nístěje se nachází výfučny, kterými se do pece zavádí proud horkého vzduchu. Počet výfučů je závislý na velikosti pece, v průměru je to okolo 20 výfučů. Výfučny navazují na okružní větrovod, který obtáčí pec ve výšce sedla. Teplota před výfučnými může přestoupit 2 000 °C a vsázka se zcela roztaví. Pod výfučnými je nístěj, kde se shromažďuje tekuté surové železo a struska. Okolo nístěje jsou umístěny odpichové otvory, přičemž je jeden nebo dva v kteroukoliv dobu v provozu. Struska se odvádí žlabem jinudy než surové železo.

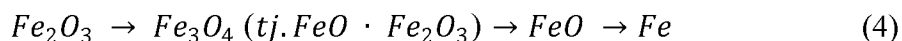


Obrázek 3 Zóny ve vysoké peci [18]

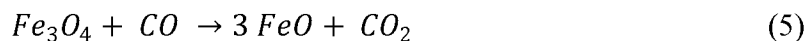
Princip výroby surového železa ve vysoké peci je takový, že koks se spaluje v proudu přehřátého vzduchu, který je do pece vháněn zespodu výfučnými. Spalování uvolňuje velké množství tepla při vzniku oxidů uhličitých a uhelnatých. Redukční vlastnosti má jen oxid uhelnatý, oxid uhličitý se na něj ovšem opětovně transformuje při reakci s koksem(1), (2), (3):



S gravitačním klesáním materiálu do spodní části pece se materiál dostává do oblasti stále vyšších teplot. Při teplotách nad 570 °C se rozkládají i oxidy železa podle schématu (4):



Redukce železných rud na surové železo probíhá ve dvou stupních (5), (6). Prvním je nepřímá redukce oxidů železa oxidem uhelnatým, druhá přímá redukce, ke které dochází na styku kusu koksu a železné rudy:



Vyredukované železo díky své vysoké hustotě klesá do spodní části pece, kde se v nístěji hromadí. Při jeho stékání přes koks však dochází k rozpouštění uhlíku a nauhličení kovu, takže surové železo obsahuje obvykle okolo 4,5 % uhlíku. Struska i surové železo vznikají při tavbě neustále, proto je nutné je z pece pravidelně vypouštět. Surové železo se dále zpracovává na oceli nebo litiny.

Současný vysokopecní pochod můžeme tedy v souhrnu charakterizovat jako velkovýrobní a kontinuální produkci tekutého surového železa. Rozhodujícími požadavky kladenými v současnosti na pochod je zejména úspora energie, malé znečištění životního prostředí a celková ekonomická efektivita.

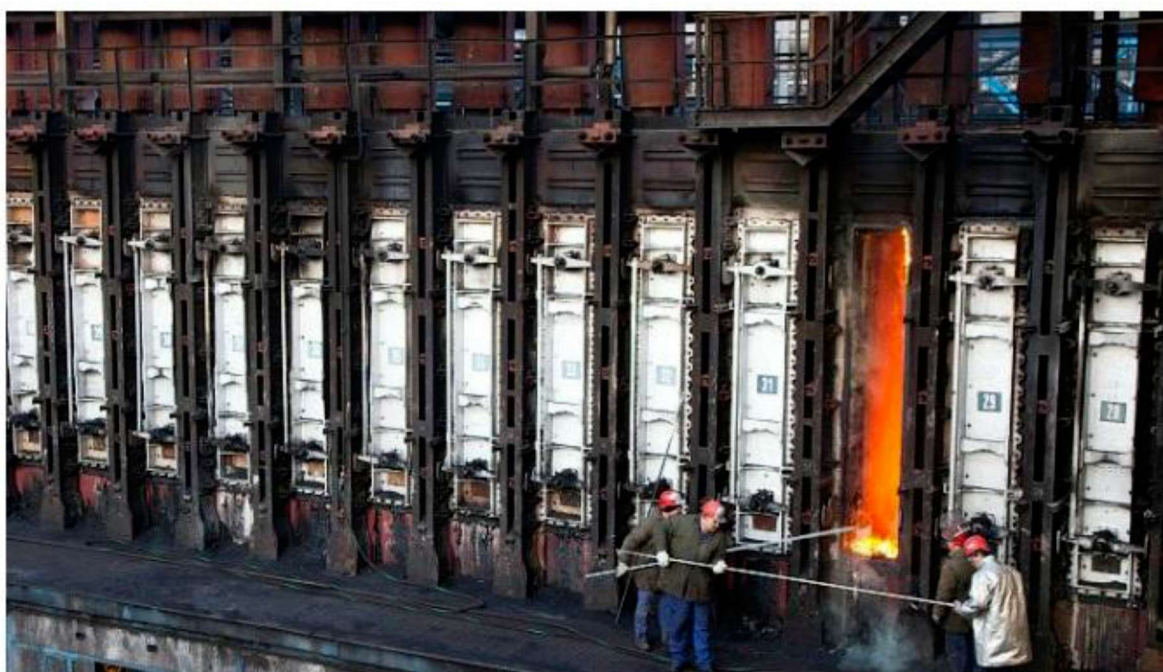
3.1 Vlastnosti vysokopecního koksu

Základním palivem při výrobě surového železa je tuhé palivo, na které jsou kladeny náročné požadavky jak z hlediska chemického, tak i fyzikálního a fyzikálně chemického. Vyrábí se karbonizací černého uhlí v koksárenských pecích za nepřístupu vzduchu při teplotě 900 – 1 100 °C.

Do koksovny je přiváženo v železničních vozech na skládku prané černé uhlí, které je poté skládáno do hloubkového zásobníku. Z tohoto zásobníku je dále uhlí odtěžováno vyhrabovacím zařízením a pásovou dopravou zaváženo do druhových zásobníků uhelné služby. Z těchto zásobníků je, podle technologie přípravy vsázky v závislosti na koksovateľnosti jednotlivých druhů, uhlí vynášeno a dávkováno vynášecími pásy a dále mleto v kladivových mlýnech na požadovanou zrnitost. Tato směs mletého uhlí představuje uhelnou

vsázku pro zpracování koksováním a je zavážena pásovými dopravníky do uhelných věží jednotlivých koksárenských baterií.

Samotná výroba koksu se provádí vysokoteplotní karbonizací na koksárenské baterii. Koksárenská baterie je vyhřívána vlastním koksárenským plynem. Uhlenná vsázka určená pro výrobu koksu se zpracovává v koksovacích komorách ohříváných prostřednictvím teplosměnných ploch žáruvzdorné vyzdívky (obr. 4). Celá koksárenská baterie je tvořena jednotlivými komorami, které čítají v průměru 50 komor, ty jsou tvořeny topnými stěnami a regenerátory. K ohřevu komory dochází spalováním koksárenského plynu v topných stěnách, díky prostupu tepla těmito stěnami do uhelné vsázky probíhá vysokoteplotní karbonizace. Do komína jsou kouřovými tahy odváděny spaliny. V klenbě stropu jsou jednotlivé koksovací komory horizontálně osazeny stoupačkami s víky, které prochází do prostoru komory. Tyto stoupačky jsou napojeny na předlohu, která slouží k schlazení, homogenizaci a odvodu surového koksárenského plynu, který vzniká jako vedlejší produkt karbonizace uhlí a také udržuje v komorách nutný přetlak.



Obrázek 4 Koksárenská baterie s jednotlivými komorami [22]

V některých závodech se komory plní pěchovaným provozem. Při tomto provozu se uhlenná směs upěchuje do uhelného bloku ve výtlačném a pěchovacím stroji, který obsluhuje celou koksovací baterii. Po vytlačení hotového koksu se do prázdné koksovací komory

pomocí obsazovací desky stroje vsadí upěchovaný hranol. Koksování vsázky, prováděno v jedné komoře je technologická operace, která je cyklická. Začíná od obsazení a uzavření dveří bez přístupu vzduchu po celou koksovací dobu až po vytlačení hotového koksu.

Na základě dosažených koksovacích podmínek, šířky komory, teploty, vlhkosti a měrné hmotnosti vsázky se stanovuje koksovací doba.

Po dosažení koksovací doby se hotový koks vytlačuje přes oboustranně otevřené dveře a při otevřené stoupačce výlačnou tyčí přes vodící vůz do hasícího vozu (obr. 5). Takto vytlačený žhavý koks o teplotě 1 000 °C je hašen pod hasící věží a ochlazován vodou na teplotu 200 °C. Zchlazený koks se poté odveze na šikmou koksovou rampu, kde se dochladí (obr. 6). Vychlazený koks putuje soustavou pásových dopravníků ke zpracování na požadované rozměry tříděním nebo drcením a tříděním k nakládacím místům a dále pak k odběratelům.



Obrázek 5 Vytlačený koks [22]



Obrázek 6 Dochlazení koksu na koksové rampě

Kritéria, která slouží k hodnocení vysokopecního koksu lze rozdělit do tří skupin zahrnující chemické, fyzikální a fyzikálně chemické vlastnosti.[20]

S chemického hlediska je důležitý zejména obsah uhlíku, prchavé hořlaviny, popela, alkálií a oxidů železa. Z fyzikálních vlastností se hodnotí především vlhkost, hustota, pevnost, otíravost, tříštivost, kusovost a stupeň grafitizace. Mezi fyzikálně chemické vlastnosti lze zahrnout především reaktivitu a dosažitelnou teplotu hoření.

Obsah popela v koksu je dán složením použitého uhlí. Jakostní druhy koksu obsahují okolo 10 % popela. Pro vysokopecní pochod je významné i složení popela, zejména obsah oxidů železa a alkálií.

Nejdůležitější pevnostní charakteristikou je otíravost, zjišťuje se však také pevnost v tlaku a tříštivost. V minulosti byla standardní metodou zkoušení otíravosti bunová zkouška MICUM (obr. 7), která je dnes všeobecně nahrazována japonskou metodou firmy Nippon Steel Corporation (dále jen NSC), která respektuje reálné podmínky panující ve vysoké peci.



Obrázek 7 Buben pro zkoušku MICUM

Zkouška NSC však umožňuje i stanovení nejvýznamnější fyzikálně chemické charakteristiky koksu – reaktivity. Reaktivita koksu vyjadřuje jeho schopnost reagovat s oxidem uhličitým na oxid uhelnatý (Boudouardova reakce). Stanovení reaktivity se provádí za vysokých teplot a rychlost reakce je závislá na složení paliva a na jeho fyzikálních vlastnostech. Na reaktivitu mají vliv fyzikální a chemické vlastnosti, které vyplývají z podmínek karbonizace a z vlastností uhlí. Uhlí s nižším obsahem prchavé hořlaviny (zejména koksová uhlí) poskytují koks s nižší reaktivitou, vzestupem koksovací rychlosti a konečné koksovací teploty reaktivita ubývá.

Při vysokopecním pochodu nemá koks během průchodu vysokou pecí rychle reagovat s CO_2 . Vysoká reaktivita koksu proto může vést k jeho vyšší měrné spotřebě. Při studiu literatury, lze konstatovat, že vztah mezi vlastnostmi uhlí a reaktivitou z něho vyrobeného koksu není ještě zcela vyjasněn a výzkum neustále pokračuje. Na tuzemských koksovnách je také reaktivita koksu běžně provozně zjišťována.

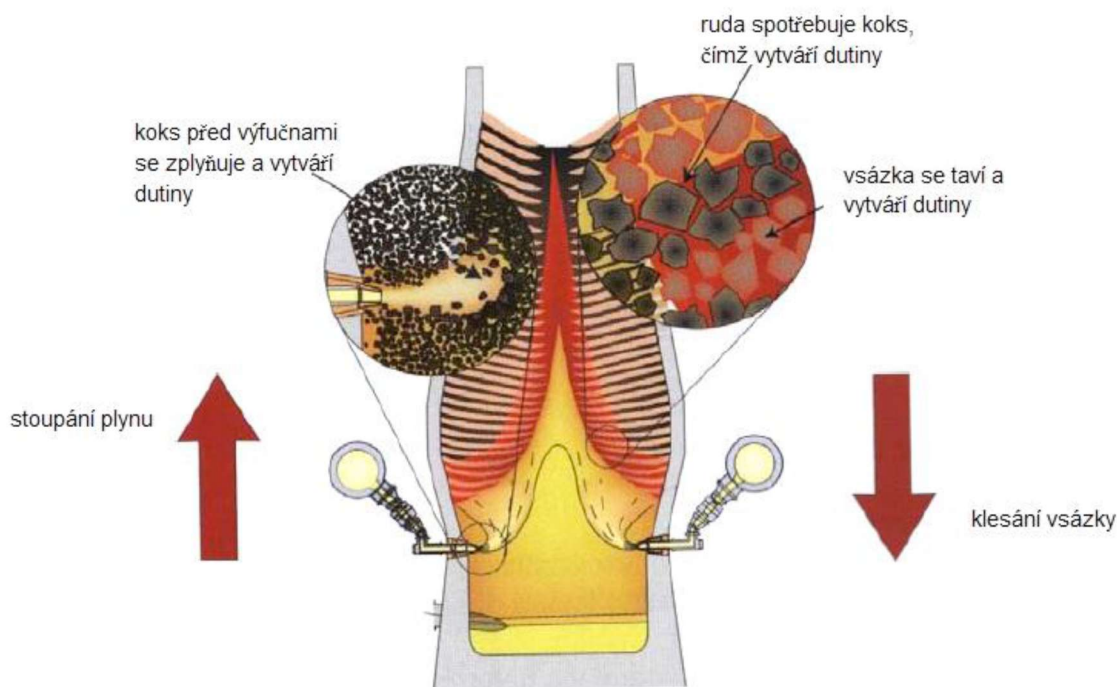
Příznivý vliv na kvalitu koksu má i zahuštění vsázky pěchováním. Zahušťováním se dá zvětšit hustota uhelné směsi až o 40 % a dosahuje se žádoucí husté struktury a malé pórovitosti vyrobeného koksu.

Míchání různých druhů uhlí je nejen prostředkem pro dosažení žádaných vlastností koksu, ale i prostředkem umožňujícím uplatnění méně koksovatelných uhlí nevhodných pro samostatné koksování. Z praxe je známo, že z některých druhů méně vhodných uhlí se dá za přídavku poměrně malého podílu koksového nebo žírného uhlí vyrobit dobrý metalurgický koks. Rovněž přísadou nekoksujícího uhlí do směsi dobře koksovatelných uhlí se podstatně nezhorší jakost koksu, často dochází naopak k jejímu zlepšení.

3.2 Funkce koksu ve vysoké peci

Nejdůležitějšími funkcemi koksu jsou:

- Koks se spotřebovává hořením před výfučnami, čímž produkuje teplo na tavení vsázky.
- Koks zabezpečuje takovou strukturu vsázky, přes kterou může vystupovat plyn směrem nahoru a rozděluje ho mezi železonosou vsázkou (obr. 8). Koks si udržuje dobrou propustnost a pevnost do poměrně vysokých teplot (nad 2000°C), což má dost podstatný význam hlavně v oblasti nístěje a v zóně měknutí a tavení. V oblasti pod zónou tavení zůstává koks jedinou tuhou složkou vsázky. Celá tíha vsázky je nesená strukturou, kterou vytváří tuhý koks. Toto koksové lůžko musí být dostatečně propustné, tak aby se koks a struska mohli shromažďovat v nístěji a vytékat odpichovým otvorem.
- Koks je i zdrojem uhlíku, který je potřebný na nauhličení surového železa a taky jako redukovaadlo.



Obrázek 8 Hnací síla chodu vysoké pece [18]

3.2.1 Kvalita koksu

Kvalita koksu po fyzikální stránce se dá charakterizovat následovně:

- Velikost a rozměrová distribuce (podíl jednotlivých velikostí). Typická průměrná velikost metalurgického koksu se pohybuje v rozsahu 45 do 55 mm. Rozměrová distribuce by měla být tak úzká, aby zabezpečovala vhodnou propustnost koksu a tím proudění plynu ve vysoké peci. Velký podíl koksu s velikostí nad 80 mm je indikátorem nesprávné regulace koksárenského procesu.
- Odolnost vůči fyzickému poškození v důsledku transportu a jiných mechanických napětí. Parametry, které se používají na definování těchto vlastností, jsou: I40, M40 a stabilita. Odolnost vůči opotřebování, která je charakterizována výsledky zkoušky nazývané I10, M10 a tvrdosti.
- Reakční schopnost koksu. Koks s nižší reaktivitou (CRI, index reaktivity koksu) a vyšší pevností po reakci s CO_2 (CSR, pevnost koksu po reakci) má lepší mechanické vlastnosti ve spodní části vysoké pece.

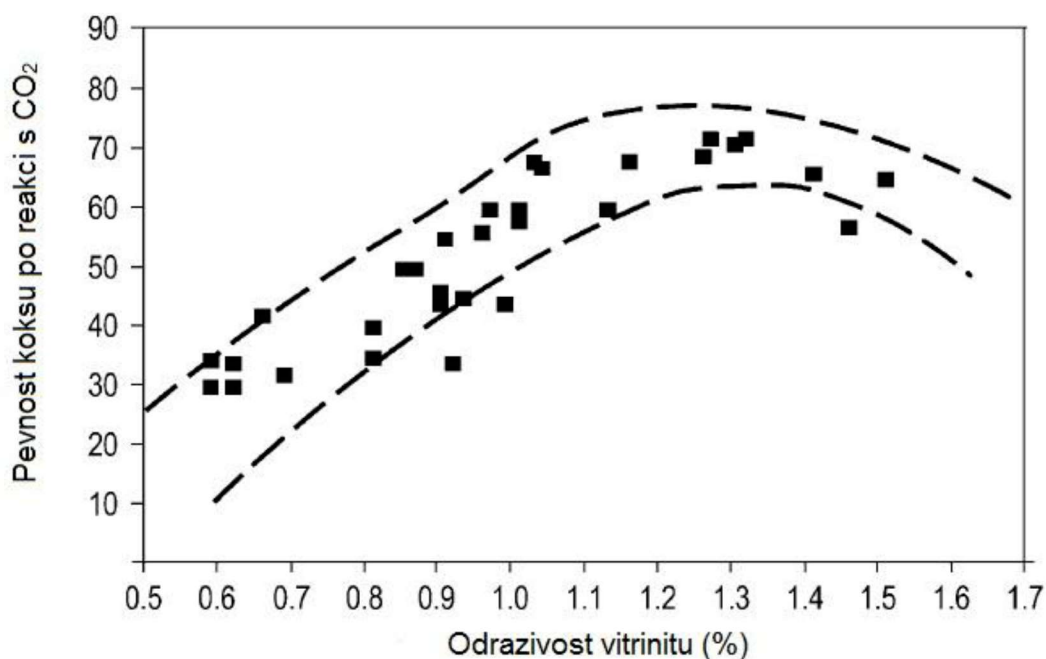
- Nerovnoměrnost kvality koksu způsobuje rozdíly v distribuci vsázky a může nepříznivě ovlivnit proudění plynu uvnitř pece.
- Významnou vlastností koksu, užitého ve vysoké peci je obsah popela v koksu. Vysoký popel snižuje obsah uhlíku a vyžaduje použití většího množství vápence jako tavidla a tedy i použití i více energie pro tvorbu strusky. Důsledkem je nižší efektivnost metalurgického procesu. Bylo zjištěno, že zvýšení popela o 1 % způsobuje nárůst spotřeby koksu o 1,5 % a snížení efektivnosti procesu o 3 – 5 %.[14]

V současné době je hlavním úkolem koksárenství vytvořit uhelnou směs, která zajistí vysokou kvalitu koksu. Výběr uhlí a složení uhelné směsi jsou hlavními faktory ovlivňujícími fyzikální a chemické vlastnosti koksu. Modelová predikce kvality koksu umožňuje shrnout požadavky na jeho jakost ve vztahu k chemickému složení uhlí, macerálovému složení uhlí a struktuře koksu.

Uhlí jako hmota se skládá z jednotlivých komponent, které mají svůj původ v jednotlivých částech rostlinného těla. Tyto komponenty, které se na základě svých morfologických, optických a jiných vlastností nazývají macerály, rozdělujeme do tří základních skupin:

- Vitrinit, v dopadajícím světle má šedavý odstín, který je dán odrazností macerálů této skupiny, skládá se z polymerů, celulózy a ligninu, v koksovatelném uhlí má největší zastoupení;
- Liptinit, v provonání s vitrinitem je pro něj typická nízká odraznost s tmavě šedý až černý odstín, pochází z voskové a pryskyřičné části rostli, je odolný vůči zvětrávání;
- Inertinit, má velmi světlý až žlutobílý odstín v dopadajícím světle, inertinit vykazuje nejvyšší odraznost ve srovnání s vitrinitem a liptinitem, vznikl z části rostlin, které byly pozměněny a degradovány v rašelině ve fázi formování uhlí.

Když se hovoří o petrografickém rozboru, je nutné také zmínit i závislost odraznosti na indexu CSR. Mezi indexem CSR a hodnotou odraznosti uhlí existuje úzký vztah. Index CSR prochází maximem v oblasti primárního koksovatelného uhlí s průměrnou odrazností od 1,2 % do 1,3 %, jinak klesá. Vztah mezi indexem CSR a odrazností uhlí ukazuje obrázek 9.



Obrázek 9 Vztah mezi indexem CSR a odráživostí uhlí [12]

Prognózy modelování kvality koksu se postupně zpřesňovaly a v současnosti predikční modely pracují na základě parametrů jako je index reaktivity koksu (CRI) a pevnost koksu po reakci s oxidem uhličitým (CSR).[12, 15]

V prognostických modelech se často uplatňují charakteristické parametry typového složení uhelných vsázek, tyto parametry pomáhají upřesnit prognózu kvality koksu i v podmínkách středoevropských koksoven.

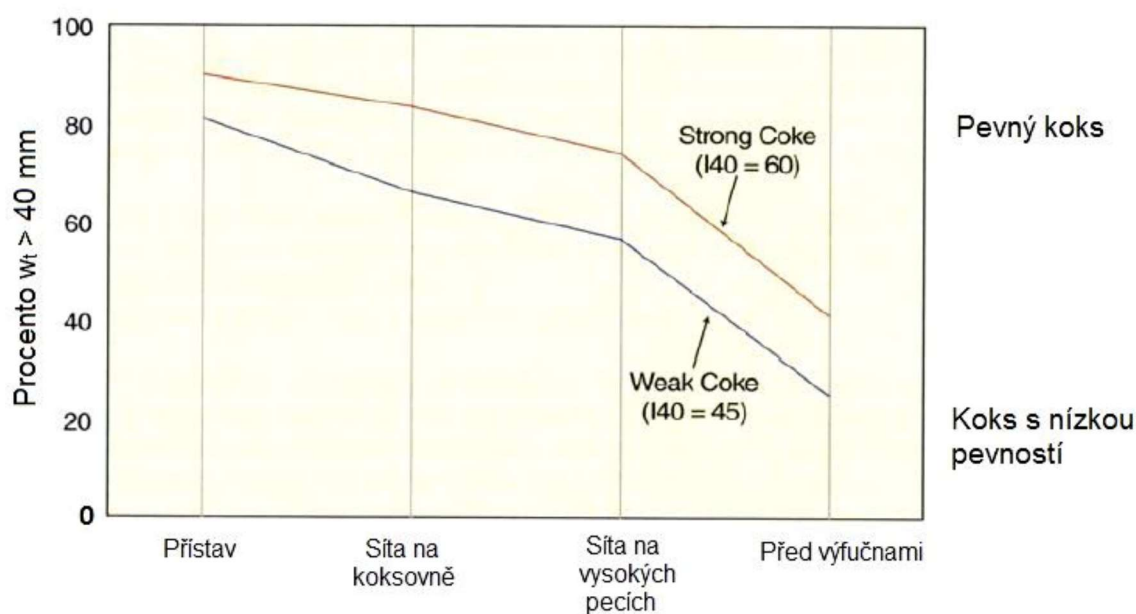
Uhelná vsázka je připravována jako uhelná směs z různých druhů uhlí. Jednotlivé druhy uhlí se od sebe liší v mnoha znacích danými procesem jejich vzniku – chemickým a petrografickým složením, stupněm prouhelnění, a strukturou uhelné hmoty. Vlastnosti použitých druhů uhlí, jsou nejdůležitějšími činiteli, které regulují vlastnosti koksu. Závisí především na stupni prouhelnění hořlaviny a jejím macerálovém složení, které určuje schopnost organické hmoty uhlí přejít do plastického stavu s následnou ireverzibilní změnou v tuhý koksový produkt.

Pro odvození složení uhelné směsi je proto znalost vztahu mezi kvalitou uhlí a kvalitou koksu velmi významná. Možnosti výroby metalurgického koksu jsou tedy omezené vlastnostmi uhlí užitého pro výrobu koksu. Obvykle se používají do vsázky koksovatelná uhlí

s předem stanoveným podílem uhlí koksového, žírného a plynového, poměr jednotlivých druhů uhlí není konstantní, ale je žádoucí jej měnit v závislosti na vývoj kvalitativních parametrů dodávaných uhlí. Výsledná kvalita koksu závisí na správné volbě podílu použitých druhů uhlí.[14]

3.2.2 Kvalita koksu ve vysoké peci

Během poklesu koksu ve vysoké peci je koks vystaven mechanickému namáhání a chemickému působení již od úrovně zásobníků při přechodu přes šachtu až po samotnou nístěj. Průměrná velikost koksu se při tomto poklesu snižuje, tak jak je to znázorněno na typickém příkladu degradace koksu na obrázku 10. Zjistilo se, že koks se během svojí cesty z koksovny až po výfučny zmenšuje. Čím je koks, který se vsází do pece větší, tím větší dosáhne úrovně výfučny.



Obrázek 10 Degradace koksu od přístavu až po výfučny [18]

Kvalita koksu v nístěji je doposud předmětem diskuze. Tavenina musí dobře protékat sedlem i nístěji a tam musí být propustnost koksu na vysoké úrovni. Reakce v nístěji pod oxidačními oblastmi výfučen je velmi pomalá, protože se koks spotřebovává už jen přímými redukčními reakcemi a nauhličováním železa (rozpouští se v tavenině). Proto je doba setrvání koksu v nístěji dlouhá.

V sedle a nížeji koks také reaguje s oxidem uhličitým ($C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO$). Za normálních okolností je teplota, při které tato reakce začíná 1 100°C až 1 150°C. Je však třeba znovu připomenout, že tato reakce je ovlivněna hlavně přítomností katalyzátorů, což jsou alkalické prvky jako například (Na, K) a taky na obsahu oxidů železa v uhlí: čím je obsah železa v koksovém popelu vyšší, tím je vyšší jeho reaktivita (reakční schopnost) a tím nižší je teplota, při které začíná zplyňování koksu oxidem uhličitým. Vyšší reaktivita způsobuje obvykle zvýšení spotřeby koksu na tunu surového železa.[20]

3.3 Reaktivita koksu v konkrétních podmínkách vysoké pece

Analytické práce provedené pro hodnocení vysokopecního pochodu ukazují, že reaktivita koksu v českých podmínkách je pro disponibilní rudnou vsázku příliš vysoká. [2, 23] Vysoká reaktivita koksu způsobuje:

- Omezení rozsahu nepřímé redukce a snížení využití pecního plynu.
- Ochlazování spodní části pece.
- Vyšší degradaci koksu ve spodní části pece, což vede k omezování prodyšnosti.

Za účelem omezení vysoké reaktivity je nutno dbát, aby měrný povrch (pórovitost) kusů koksu nebyl příliš vysoký, aby se nadměrně neuplatňovala uhlí s vysokým obsahem oxidů železa a alkálií, a aby se příliš nezvyšovala konečná teplota karbonizace.

V případě, že nám druhy uhlí jež máme k dispozici neumožňují zásadně snížit nevhodně vysokou reaktivitu uhlí, nabízí se zde možnost eliminace škodlivých vlivů vysoké reaktivity zlepšením příslušných vlastností rudné vsázky. Jedná se především o redukovatelnost rudné vsázky (aglomerátu), která je u disponibilních rud dosti nízká. Zejména při výrobě aglomerátu je nutno využívat všechna dostupná technologická opatření ke zlepšení redukovatelnosti až na úroveň, která umožní dosažení minimální měrné spotřeby koksu a současně i optimální výrobnosti pece.[24]

Pro ovlivnění a řízení redukovatelnosti vyráběného aglomerátu je nutno provádět soustavné sledování a testování úrovně redukovatelnosti na speciálních testovacích zařízeních.[23] Vývoj a zdokonalení současných testovacích metod redukovatelnosti probíhá na Vysoké škole báňské – Technické univerzitě Ostrava již řadu let a na podzim letošního roku zahájí provoz nová testovací laboratoř, jež bude využívat směsi plynu reálně odpovídající provozu vysoké peci, včetně vodíku.

4 REAKTIVITA KOKSU V KONKRÉTNÍCH PODMÍNKÁCH ČESKÝCH KOKSOVEN

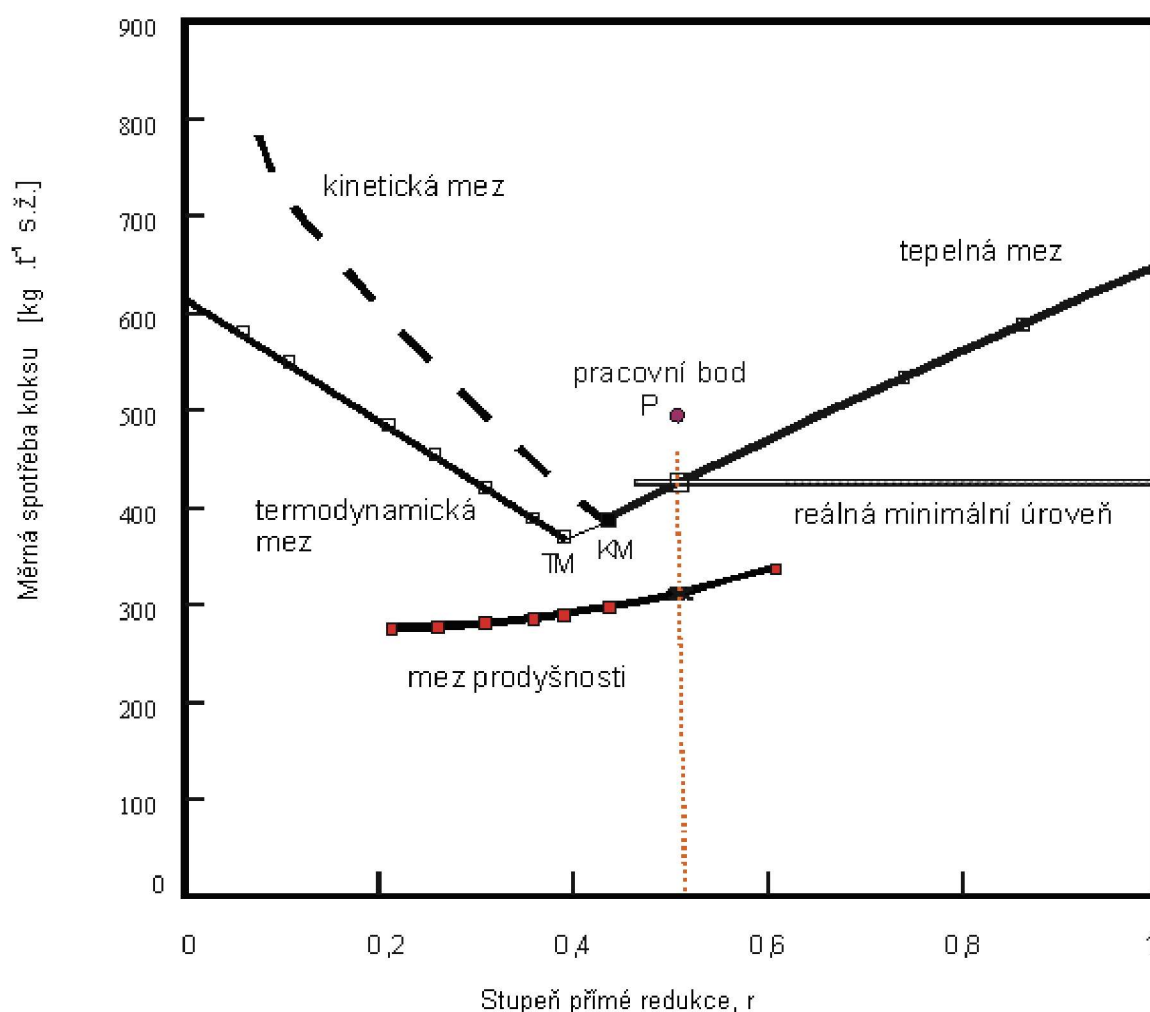
Jak vyplynulo z úvodní teoretické části práce, je v současné době reaktivita našich koksů poněkud vyšší než je z pohledu optimální práce vysoké pece žádoucí. Důsledkem toho nesouladu je snížené využití pecních plynů, ochlazování spodní části vysoké pece i horší prodyšnost koksové části vsázky.

Možnosti ovlivnění výsledné reaktivity koksu je nutno hledat především v oblasti jeho výroby. Byla prokázána určitá souvislost vlastností uhelné směsi s výslednou reaktivitou, kdy vlastnosti i složení uhelné směsi ovlivňují měrný povrch a pórovitost koksu, katalytické působení některých složek.[23] Složení uhelné směsi je také dáno macerálovým složením jednotlivých uhlí a stupněm prouhelnění charakterizovaným obsahem prchavé hořlaviny nebo odrazivostí vitrinitu.

Vedle těchto v diplomové práci sledovaných a hodnocených vlastností vstupních uhelné vsázky nepochybně připadne určitý význam i dalším ryze technologickým faktorům ovlivnění, jako je například stupeň grafitizace spojený s dobou a teplotou vlastní karbonizace. Proměnný a nestabilní charakter těchto technologických vlivů znemožňuje v současnosti přesnější vymezení očekávaných výstupních vlastností koksu pouze ze statisticky zpracovaných vstupních údajů o uhelné vsázce.

Pro úplnost je nutno se ještě zmínit, že vedle přímého ovlivnění reaktivity vyráběného koksu lze uplatnit i určité formy eliminace v důsledku již vyrobeného koksu s vyšší reaktivitou. Poměrně snadno dosažitelnou cestou k eliminaci je zlepšení redukovatelnosti rudné vsázky (aglomerátu). Zejména v českých podmínkách je nutno případ od případu zvážit, zdali výhodnější a dostupnější bude změna (snížení) reaktivity koksu nebo zda potřebné a žádoucí zlepšení redukovatelnosti umožní trvale pracovat se současnou vyšší reaktivitou koksu.

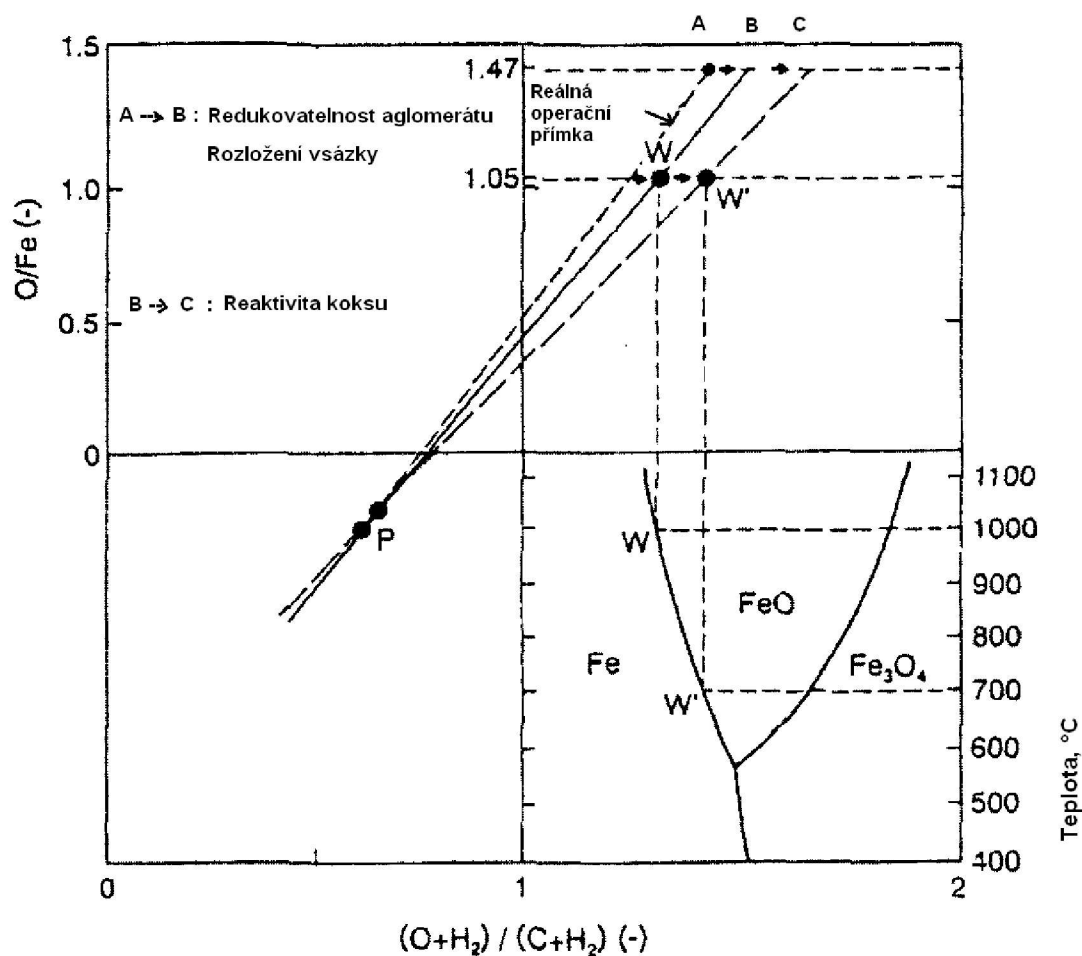
To vše si vyžádá podrobnější technologickou analýzu úrovně současného vysokopecního pochodu včetně stanovení limitních mezí pro potřebu koksu vyplývající z jeho jednotlivých funkcí ve vysoké peci (koks potřebný na tepelné pochody, koks nezbytný na redukční procesy, koks nutný pro udržení dobré plynopropustnosti vsázkového sloupce v peci), viz. analytický diagram na obrázku 11.



Obrázek 11 Analytický diagram technologické práce vysoké pece [23]

Jak vyplývá z analytického diagramu pro dosažení minimální spotřeby koksu (pracovní bod P, těsně nad průsečíkem limitních potřeb pro jednotlivé funkce koksu) je nutno dosažení určitého optimálního poměru mezi podílem přímé a nepřímou redukce. Podíl přímé redukce přímo souvisí s reaktivitou koksu, takže technologicky zjištěného optimálního poměru přímé a nepřímé redukce lze dosáhnout za zcela určité reaktivity koksu.

Vliv ostatních technologických podmínek lze zachytit grafickým znázorněním operační technologické přímky tzv. Ristově diagramu [23], kde například snížením reaktivity koksu posouvá limitní bod W spotřeby uhlíku k příznivějším hodnotám, viz. obrázek 12.



Obrázek 12 Možnosti ovlivnění spotřeby uhlíku ve vysoké peci změnou reaktivity koksu [20]

Jak je však z diagramu také patrné, snížení reaktivity koksu povede ke snížení startovací teploty Boudouardovy reakce a k přesunu tepelně neúčinného pásma do vyšších (chladnějších) oblastí vysoké pece. Toto však ve svých důsledcích ovlivní i kinetickou stránku nepřímé redukce a tím částečně eliminuje příznivý efekt snížené reaktivity koksu.

5 ZÍSKÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT PRO HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ UHLÍ A Z NĚHO VYROBENÉHO KOKSU

5.1 Experimentální data ze sledovací kampaně

Experimentální data pro diplomovou práci byla získána z provozu jedné české koksovny v období prvního čtvrtletí roku 2011, v rámci předmětu diplomové praktikum. Teoretický rozbor problematiky provedený v úvodní části práce, umožnil při respektování reálných možností provozního pracoviště, vybrat nejvýznamnější parametry charakterizující vlastnosti koksu v relaci požadované kvality koksového produktu charakterizovaného výsledky mezinárodní normované zkoušky NSC (CSR/CRI). Při definování a výběru kvalitativních parametrů použitých uhlí se vycházelo z testů kvality předepsaných příslušnými normami ČSN ISO.[25, 26, 27, 28, 29, 30]

U uhlí se stanovil popel, prchavá hořlavina, index puchnutí, dilatace a macerálové složení. Všechny tyto zkoušky jsou popsány normami v příloze č. 1 této práce. Jako nejdůležitější test kvality koksu pro účely této diplomové práce byla vybrána zkouška NSC pro zkoumání reaktivity koksu CRI a pevnosti koksu po reakci CSR, která je popsána níže.

5.1.1 Stanovení reaktivity CRI a pevnosti koksu po reakci s oxidem uhličitým CSR

Metoda se provádí dle normované metodiky NSC (Nippon Steel Corporation).[31] Z odebraného vzorku koksu se drcením na čelistovém drtiči připraví vzorek o hmotnosti minimálně 1 kg zrnitosti 19 - 21 mm. Odtřídí se na čtvercových sítích. Takto připravený vzorek se suší po dobu 2 hod. při teplotě 150 °C. Po vysušení se naváží $2 \times 200 \pm 0,1$ g vzorku koksu. Vzorky jsou před měřením uloženy do exsikátoru bez přístupu vzduchu.



Obrázek 13 Retorty na vzorek koksu pro zkoušku NSC

Po zahřátí elektrické pece na konstantní teplotu $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vloží vzorek do reakční trubice (obr.13) o vnějším průměru 76 mm a délce 1 000 mm do její spodní části na litinový rošt. Pomocí zvedacího zařízení se reakční trubice spustí do elektrické pece (obr. 14). K hornímu a spodnímu víku se připojí plynové potrubí a termočlánek. Poté se reakční trubice se vzorkem koksu zahřívá na teplotu pece ($1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$) při stálém průtoku dusíku. Po dokončení reakční teploty se ukončí proplach dusíkem a začne vlastní dvouhodinová oxidační reakce s oxidem uhličitým. Po jejím ukončení se podobu 5 min opět proplachuje dusíkem. Pak následuje odpojení plynového potrubí, vyjmutí reakční trubice ven z pece a připojení k potrubí dusíku. Pod průtokem dusíku trubice se vzorkem zchladne.



Obrázek 14 Pec pro zkoušku NSC

Po vysypání koksu z trubice se tento zváží. Zvážený vzorek se umístí do zkušební rotační bubny (obr. 15) s vnitřním průměrem 130 mm a délkou 700 mm. Vzorek je pak namáhán celkem 600 sty otáčkami rychlostí 20 otáček za minutu. Po vyjmutí koksu z bubny se veškerý koks proseje na čtvercovém síti 10 x 10 mm a podíl pod 10 mm se zváží.



Obrázek 15 Zkušební rotační bubna

Index reaktivity (CRI) se vypočte podle vzorce (7):

$$CRI = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 [\%] \quad (7)$$

kde

m_1 je hmotnost koksu před reakcí, g;

m_2 je hmotnost koksu po oxidační reakci, g.

Pevnost koksu po reakci s CO_2 (CSR) se vypočte podle vzorce (8):

$$CSR = \frac{m_3}{m_2} \times 100 [\%] \quad (8)$$

kde

m_3 je hmotnost koksu o zrnitosti pod 10 mm po bubnové zkoušce, g.

Hodnocení jakosti vysokopecního koksu:

Index reaktivity CRI = 25 - 40 %

Pevnost po reakci CSR < 55 - nízká kvalita koksu

CSR = 55 - 60 - střední kvalita koksu

CSR > 60 - vysoká kvalita koksu

5.1.2 Hodnoty pro statistické zpracování

Pro vlastní statistické zpracování byl jako charakteristický parametr kvality koksu použit parametr CRI, jako ovlivňující parametry pak důležité parametry kvality uhlí jako je

obsah popela (A^d), obsah prchavé hořlaviny (V^{daf}) a macerálové složení vyjádřené podílem inertinitu v uhelné hmotě.

Tabulka 1 Hodnoty pro analýzu ve Statgraphicu

CRI [%]	popel, A^d [%]	prchavá hořlavina, V^{daf} [%]	Inertinit [%]
33.49	7.04	26.91	25.87
32.90	8.21	27.01	23.675
32.78	7.72	26.72	23.675
31.65	7.61	27.07	22.625
29.43	8.13	27.19	20.69
31.78	8.56	26.48	25.1
32.46	8.02	29.75	22.125
32.46	8.02	29.75	22.125
30.31	7.74	27.55	23.71
31.85	7.99	28.03	22.165
34.16	7.66	27.33	22.12
32.14	7.53	27.54	26.035
31.80	7.34	27.62	26.83
33.7	7.04	27.26	25.285
32.72	7.85	27.27	25.285
28.8	8.3	27.28	25.93
30.09	8.13	28.31	25.5575
32.50	7.3	27.92	22.99
31.56	7.24	27.11	25.5575
32.8	7.79	25.13	26.065
35.22	7.2	26.74	27.625
31.26	8.02	26.92	26.295
31.48	8.02	26.92	26.895
30.23	8.02	26.92	27.945
30.51	7.24	27.40	27.945
30.69	7.40	26.64	26.035
30.36	7.40	26.64	26.035
30.82	7.13	27.2	26.035
34.00	7.22	26.72	28.51
30.41	7.22	26.72	26.035
32.50	7.93	28.38	26.035
32.25	7.32	26.82	26.035
32.82	7.24	27.98	23.55
28.78	7.44	24	26.385
30.88	7.75	25.73	23.16

CRI [%]	popel, A ^d [%]	prchavá hořlavina, V ^{daf} [%]	Inertinit [%]
31.16	7.17	24.6	25.2
29.61	8.04	27.24	24.935
29.96	8.13	28.39	27.595
32.04	8.04	27.22	28.295
31.46	7.64	27.66	29.33
32.63	7.47	28.25	30.39
33.03	7.73	27.81	31.94
32.98	7.91	28.37	31.115
33.15	7.54	28.74	30.115
31.37	7.50	26.14	34.33
32.67	7.38	27.6	31.345
32.19	8.08	27.86	26.85
30.64	8.00	27.03	26.85
30.24	8.04	27.49	28.66
30.54	8.04	27.49	28.66
31.85	7.19	25.78	25.645
31.5	7.32	25.9	29.095
31.65	7.08	25.01	26.56

5.2 Statistické zpracování získaných hodnot

Tabulka parametrů pro statistické zpracování (viz tab. 1) byla vytvořena ze souhrnu všech naměřených parametrů uhlí a koksu získaných za období sledovací kampaně, která je v celkovém rozsahu uvedena v příloze č. 2. Celé období sledovací kampaně během prvního čtvrtletí minulého roku se vyznačovalo stabilitou dodávaných uhlí bez mimořádných a rušivých výkyvů.

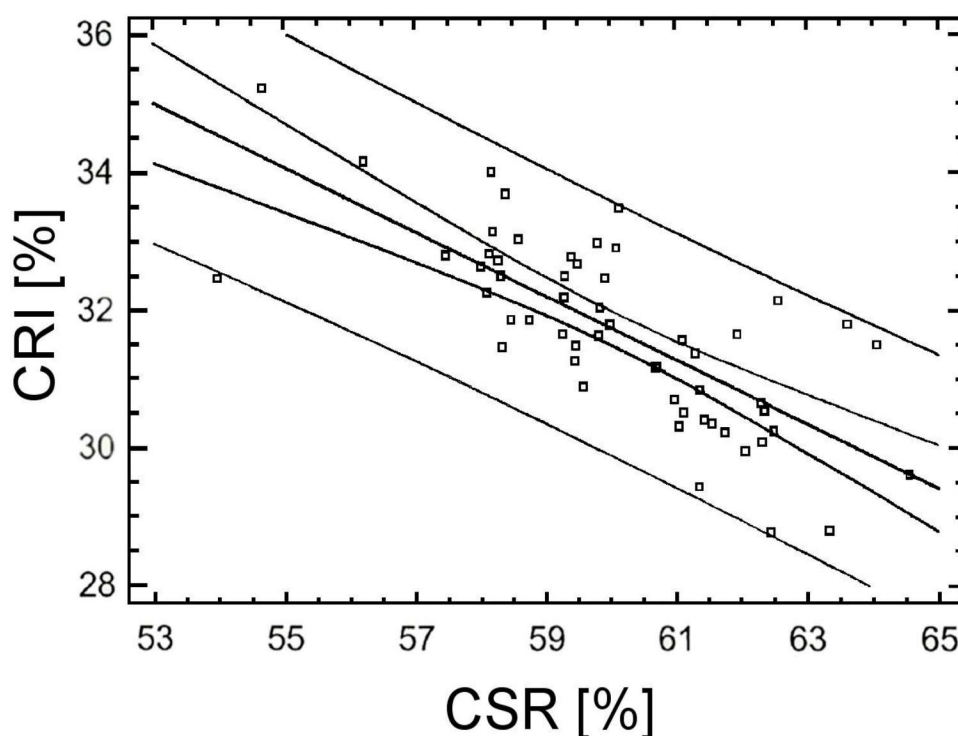
Počet použitých uhlí nepřevyšoval 6 druhů, v kratších obdobích však byla uhelná vsázka míchána i z menšího počtu druhů dodávaného uhlí. Současně se sběrem dat uhlí byly zjišťovány i hodnoty kvality koksu dle testu NSC, pevnost koksu po reakci (CSR) a index reaktivity (CRI). Pro hodnocení použítá data, uvedená v tabulce 1 a v příloze 2 představují průměrné denní hodnoty ve dnech sledovaného období.

Pro zjištění charakteru a míry vzájemné souvislosti mezi vstupními parametry kvality uhlí a výstupními parametry kvality koksu byly použity metody matematické statistiky s využitím software produktu Statgraphic. Získané regresní vztahy a korelace jsou uvedeny v následujícím textu.

5.3 Výsledky jednoduché lineární regrese parametrů uhlí a koksu

5.3.1 Lineární regrese CRI na CSR

Nejdříve byly sledovány statistické vztahy mezi oběma výstupními parametry kvality koksu, indexu reaktivity koksu (CRI) a pevnosti koksu po reakci (CSR). Jednoduchá lineární regrese obou parametrů vykazuje statisticky významný koeficient korelace, charakterizovaný zároveň nepřímou lineární závislostí v regresní rovnici. Grafické znázornění přináší obr. 16.



Obrázek 16 Regresní závislost mezi parametry CRI a CSR

Korelační koeficient = - 0,741758

$R^2 = 55,0204 \%$

R^2 (upravený pro modely s různými proměnnými) = 54,1555 %

Standardní chyba odhadu = 0,914075

Průměrná absolutní chyba = 0,715815

RADOŠOVSKÁ, M. *Sledování vlivu skladby uhelné vsázky na vlastnosti metalurgického koksu*. VŠB-TU OSTRAVA, FMFI, 2012.

Durbin-Watsonova statistika = 1,25146 ($P = 0,0019$)

Grafický výstup na obr. 16 ukazuje parametry vhodného lineárního modelu charakterizující vztah mezi CRI a CSR. Rovnice vhodného modelu je

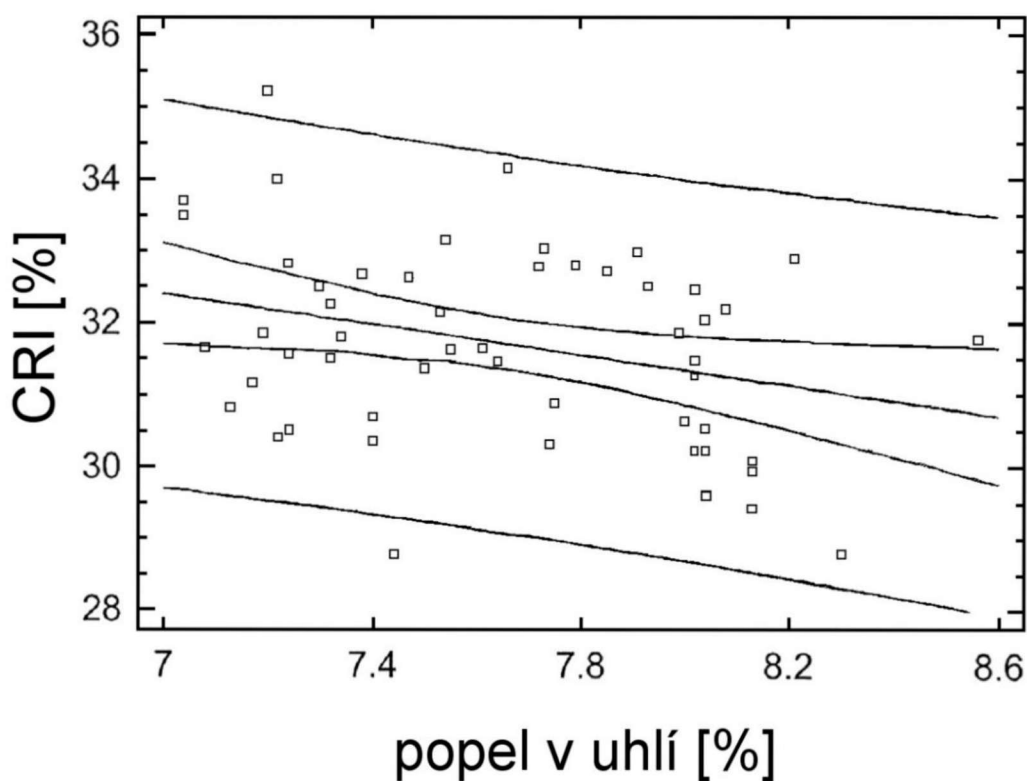
$$CRI = 59,6914 - 0,46583 \times CSR$$

Výsledky ukazují poměrně těsnou statistickou souvislost mezi oběma parametry, ovšem nikoli tak těsnou, aby se informace tímto testem zachycená dala interpretovat pouze jedním z nich. Na druhé straně míra dosažené vzájemné souvislosti dovoluje i z jednoho parametru předběžně a jen přibližně usuzovat na velikosti parametru druhého. Matematické vyjádření přináší výše uvedená lineární rovnice, přičemž znaménko u nezávislé proměnné svědčí o nepřímo úměrném vztahu obou parametrů, tedy koks s vysokou pevností po reakci bude obvykle vykazovat nižší reaktivitu a naopak. Ve zjednodušeném chápání těchto kvalitativních ukazatelů koksu se v současnosti ztotožňuje vyšší hodnota parametru CSR a nižší hodnota parametru CRI jako symptomy kvalitního koksu, vhodného pro vysokopeční pochod.

Přestože většina prací, které jsou věnovány problematice kvality uhlí a kvality z něj vyrobeného koksu používá jako symbol kvality parametr CSR, řada současných vysokopecařů se chýlí k názoru, že z hlediska současného stavu a možnosti zlepšování průběhu vysokopečního pochodu má větší význam parametr CRI. Proto také následující podrobná statistická analýza vlivu vlastností jednotlivých uhlí na kvalitu koksu je zaměřena na studium vztahů mezi vybranými kvalitativními parametry uhlí (popel, prchavá hořlavina, podíl inertinitu, ...) a parametrem CRI (index reaktivity koksu).

5.3.2 Lineární regrese CRI - popel v uhlí

Jako první z kvalitativních parametrů uhlí byl pro statistické posuzování vybrán parametr A^d (popel v uhlí). Jednoduchá lineární regrese přinesla výsledky jež jsou zachyceny a zobrazeny na obr. 17 a v navazujícím textu.



Obrázek 17 Regresní závislost mezi parametrem CRI a obsahem popelu v uhlí

Korelační koeficient = -0,303163

$R^2 = 9,19077 \%$

R^2 (upravený pro modely s různými proměnnými) = 7,44444 %

Standardní chyba odhadu = 1,29879

Průměrná absolutní chyba = 1,07996

Durbin-Watsonova statistika = 1,56833 (P = 0,0483)

Grafický výstup na obr. 17 ukazuje parametry vhodného lineárního modelu charakterizující vztah mezi CRI a popelem v uhlí. Rovnice vhodného modelu je

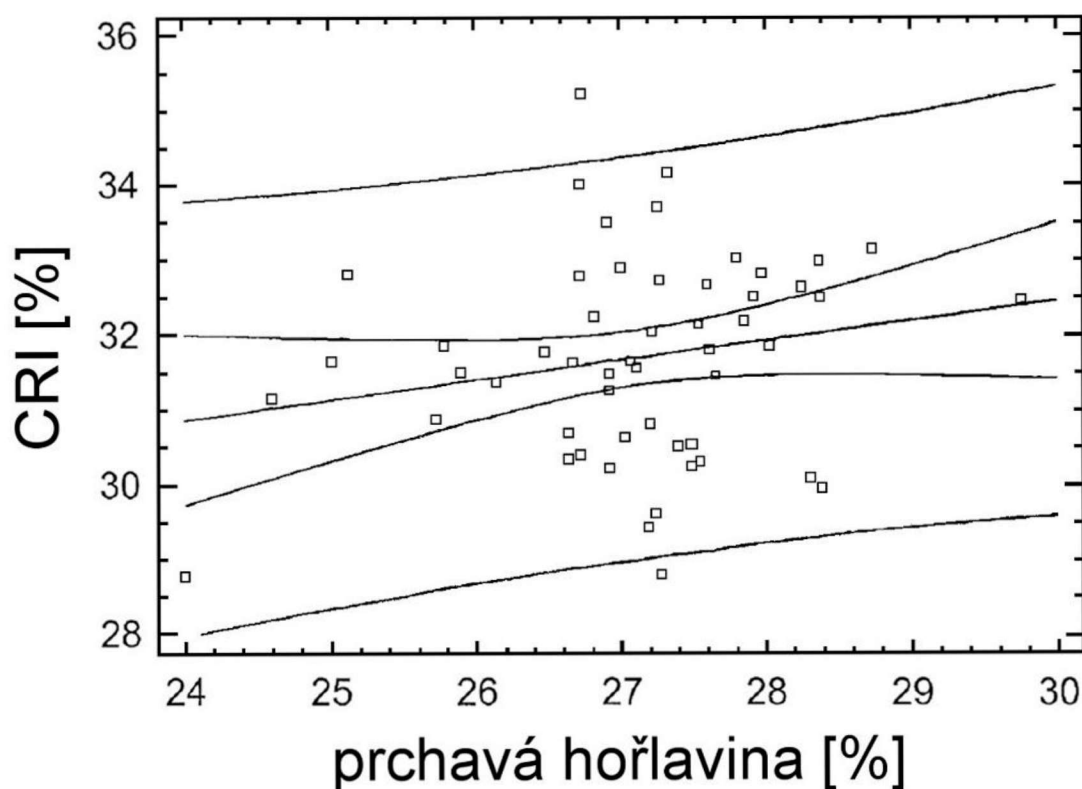
$$CRI = 39,8572 - 1,06474 \times \text{popel v uhlí}$$

Záporná hodnota u parametru popela v uhlí v regresní rovnici svědčí o vztahu nepřímé úměrnosti, který podporuje představu, že snížení obsahu popela v použitém uhlí povede ke zvýšení reaktivity. Tento výsledek je odlišný od obecněji uznávaných předpokladů, že snížení popela v uhlí nežádoucí reaktivitu koksu snižuje. Ve skutečnosti snížení reaktivity koksu zapříčiňuje nikoliv přímo obsah popela vyjádřený hmotnostním podílem, ale podíl alkálií (Na_2O , K_2O a oxidu železa), který je u uhlí sledovaných v hodnoceném případě nižší než průměrné hodnoty v uhlí obecně. Tyto sloučeniny mají výrazný katalytický účinek na průběh Boudouardovy reakce a je to právě jejich podíl, který uvedený charakter vztahu formuje.

Poměrně nízká hodnota koeficientu korelace těsně na hranici statistické významnosti ukazuje na značnou neurčitost statistického vztahu.

5.3.3 CRI – prchavá hořlavina

Další kvalitativní parametr uhlí byl vybrán parametr, který doposud obvykle určoval vhodnost uhlí ke koksování. Jedná se o stupeň prouhelnění uhlí vyjádřený podílem prchavé hořlaviny V^{daf} . Se značným zjednodušením lze říci, že uhlí s přiměřeně nižším podílem prchavé hořlaviny (uhlí koksová a koksožirná) jsou nejlépe koksuující a proto také koks z nich vyrobený bude mít vysokou pevnost a nízkou reaktivitu. Konkrétní dosažené výsledky statistického hodnocení jsou uvedeny v obr. 18 a dále v textu.



Obrázek 18 Regresní závislost mezi parametrem CRI a obsahem prchavé hořlaviny

Korelační koeficient = 0,211548

$R^2 = 4,47525 \%$

R^2 (upravený pro modely s různými proměnnými) = 2,63823 %

Standardní chyba odhadu = 1,33209

Průměrná absolutní chyba = 1,00931

Durbin-Watsonova statistika = 1,52649 ($P = 0,0339$)

Grafický výstup na obr. 18 ukazuje parametry vhodného lineárního modelu (kde parametr P je menší než 0,05) charakterizující vztah mezi CRI a prchavou hořlavinou. Rovnice vhodného modelu je

$$CRI = 24,4955 + 0,265401 \times \text{prchavá hořlavina}$$

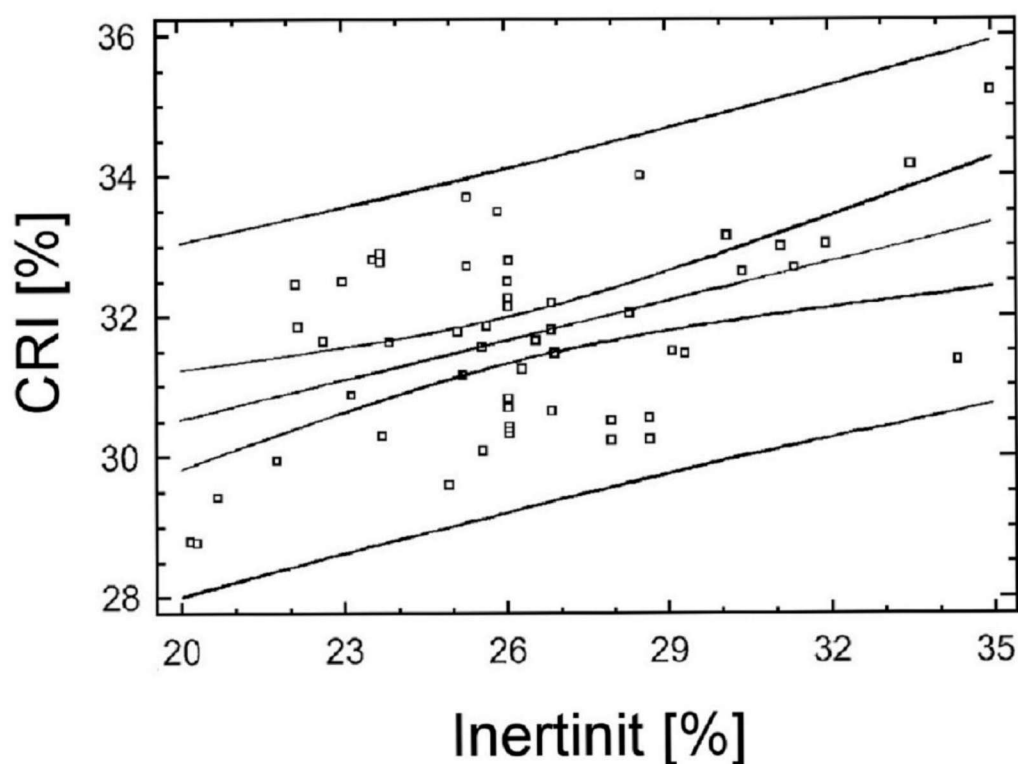
Z regresní rovnice je zřejmé, že vyšší podíl prchavé hořlaviny ve zpracovávaném uhlí se projeví vyšší hodnotou parametru reaktivity i když statistická významnost tohoto vztahu je nízká. Vyšší podíl prchavé hořlaviny u uhelné směsi znamená obvykle i větší podíl méně prouhelněných a hůře koksujících druhů uhlí. Tento vliv je však v praxi kompenzován i vlivy opačnými vyplývajícími z dalších parametrů uhelné směsi.

Silně reaktivní koks omezuje průběh nepřímé redukce a ochlazuje reakční prostor ve spodní části vysoké pece. Zvýšení reaktivity koksu vede ke zvýšení měrné spotřeby koksu a toto zvýšení spotřeby koksu není způsobeno jen reaktivitou jako charakteristickou vlastností, nýbrž také malou tloušťkou stěn oddělující jednotlivé póry silně reaktivního koksu. Takový koks se snadno drobí zejména při vyšších teplotách a zhoršuje podmínky pro proudění plynu.

5.3.4 Lineární regrese CRI - Inertinit

Posledním vybraným kvalitativním parametrem uhlí je inertinit. Inertinit je složkou macerátového složení uhlí, která vykazuje nejvyšší odraznost oproti ostatním skupinám. Vznikl z části rostlin, které byly pozměněny a degradovány v rašelině ve fázi formování uhlí.

Výsledná reaktivita koksu by měla být macerátovým složením uhelné vsázky rovněž ovlivněna. Pro statistické hodnocení byl vybrán parametr podíl inertinitu ve vsázce. V literatuře se vesměs uvádí kladný vliv obsahu vitrinitu na parametry testu NSC, z čehož vyplývá přibližně obrácený vliv podílu inertinitu.[Czudek] Konkrétní dosažené výsledky statistického hodnocení jsou uvedeny v obr. 19 a dále v textu.



Obrázek 19 Regresní závislost mezi parametrem CRI a podílem inertinitu

Korelační koeficient = 0,464621

$R^2 = 21,5873 \%$

R^2 (upravený pro modely s různými proměnnými) = 20,0793 %

Standardní chyba odhadu = 1,20689

Průměrná absolutní chyba = 1,00221

Durbin-Watsonova statistika = 1,51627 ($P = 0,0293$)

Grafický výstup na obr. 19 ukazuje parametry vhodného lineárního modelu (kritérium P je menší než 0,05) charakterizující vztah mezi CRI a inertinitem. Rovnice modelu je

$$CRI = 26,8075 + 0,186131 \times Inertinit$$

Statisticky zjištěný charakter závislosti podporuje názor, že vyšší podíl inertinitu ve vsázce se projeví vyšší reaktivitou vyrobeného koksu. Významnost statistické vazby dokumentuje dosažená úroveň korelačního koeficientu včetně příznivé hodnoty P testu. Při vcelku konstantním a malém podílu liptinitu je možno usoudit na opačný charakter statistické závislosti parametru CSR a podílu vitrinitu v uhelné vsázce.

5.4 Výsledek vícenásobné lineární regrese

Doposud získané statistické vazby jednoduché regrese byly důvodem k pokusu o prognózu parametru CRI prostřednictvím vícenásobné regrese. Jako nezávislé proměnné v regresní rovnici byly použity již zmiňované parametry obsah popela v uhlí, obsah prchavé hořlaviny v uhlí a podíl inertinitu v uhlí.

Vícenásobná lineární regrese přinesla následující výsledky:

$$R^2 = 34,0691 \%$$

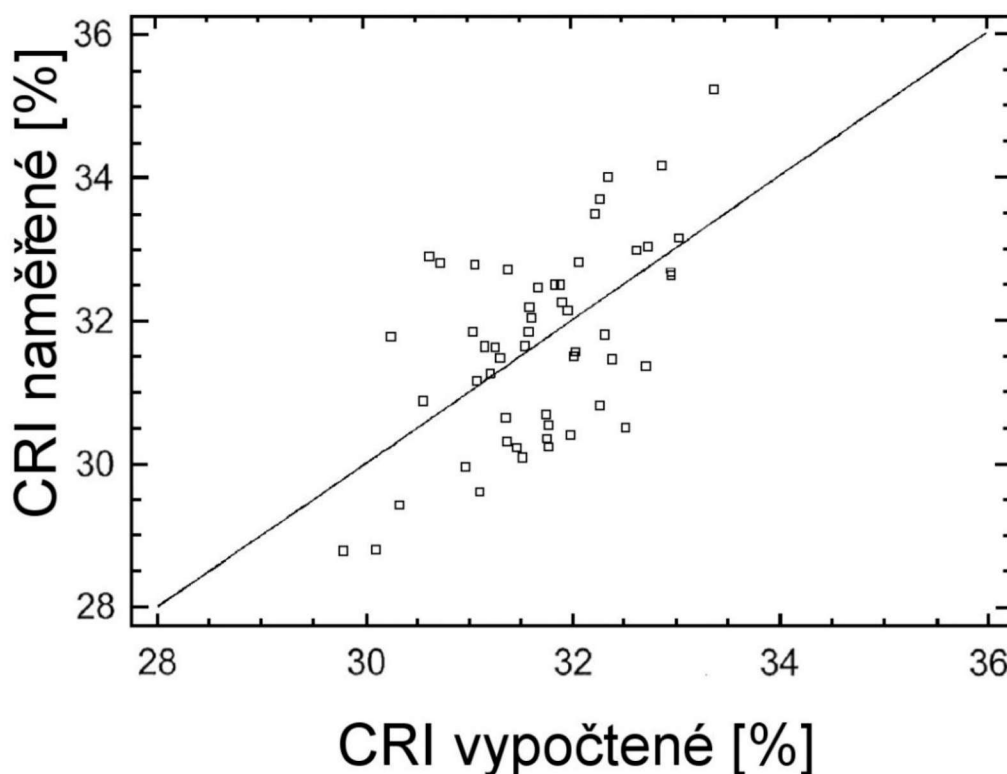
$$R^2 \text{ (upravený pro modely s různými proměnnými)} = 30,1132 \%$$

$$\text{Standardní chyba odhadu} = 1,12859$$

$$\text{Průměrná absolutní chyba} = 0,920311$$

$$\text{Durbin-Watsonova statistika} = 1,51692 \text{ (} P = 0,0242 \text{)}$$

Grafický výstup ukazuje výsledky vhodného modelu vícenásobné lineární regrese charakterizující vztah mezi CRI a třemi nezávislými proměnnými charakterizujícími komplexněji vlastnosti uhlí.



Obrázek 20 Závislost mezi CRI v praxi zjištěným a CRI vypočteným z regresní rovnice

Rovnice vhodného modelu je

$$CRI = 25,5634 - 1,11408 \times \text{popel} + 0,391266 \times \text{prchavá hořlavina} + 0,153949 \times \text{Inertinit}$$

Z regresní rovnice vyplývá, že vyšší obsah popela v uhlí snižuje reaktivitu koksu, vyšší obsah prchavé hořlaviny reaktivitu koksu zvyšuje a ke zvyšování reaktivity přispívá i vyšší podíl inertinitu v uhlí. Znaménka u nezávislé proměnných charakterizujících přímou nebo nepřímou úměrnost v závislosti a jsou v souladu s převládajícími literárními názory.

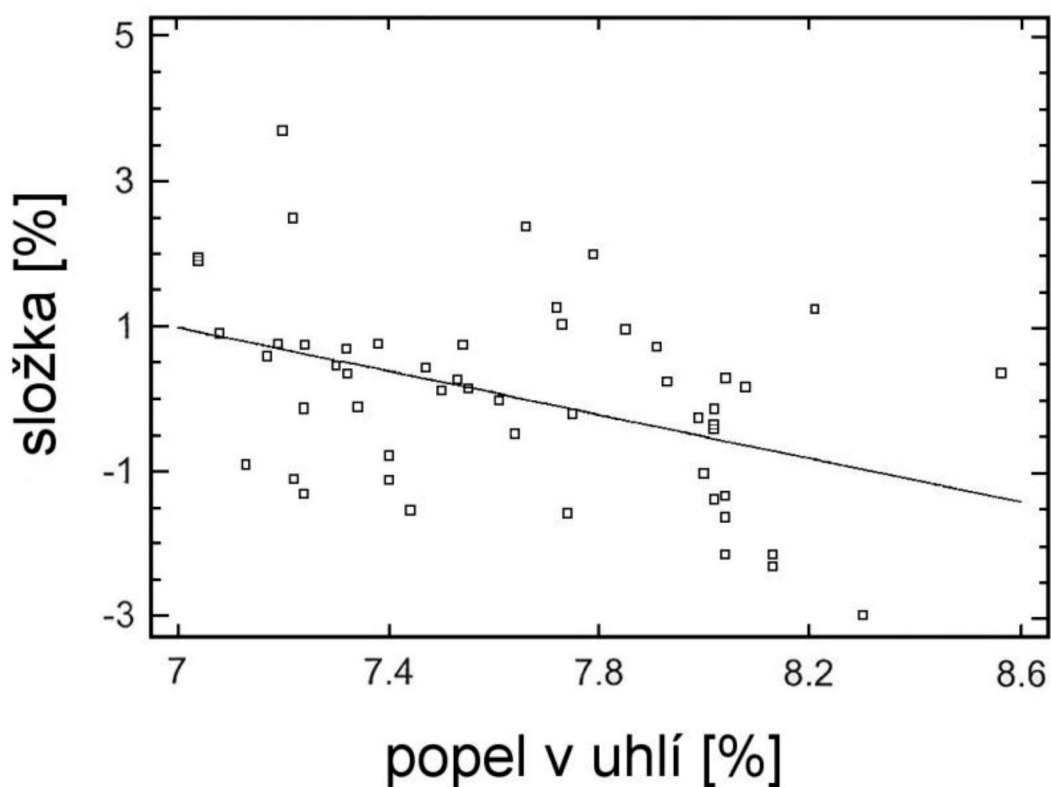
Na solidní úrovni je také hodnota indexu korelace, kdy téměř třetinu změn parametru CRI lze vysvětlit změnami popele, prchavé hořlaviny a podílu inertinitu v uhelné vsázce. Uvedená vícenásobná lineární regrese umožňuje sestavení korektního matematického modelu prognózy reaktivity koksu na základě znalostí výše uvedených parametrů u dodaných uhlí,

což potvrzuje i výstup z hodnotícího software Statgraphic, kde se při hodnocení této statistické souvislosti výslovně konstatuje:

Protože hodnota P je menší než 0,01, je vztah mezi proměnnými statisticky významný na 99 % úrovně spolehlivosti. Statistika R^2 naznačuje, že vhodný model objasňuje 34,0691 % variability v CRI. Upravený statistický R^2 , který je výhodnější pro srovnání modelů s různým počtem nezávislé proměnných je 30,1132 %. Standardní chyba odhadu ukazuje, že směrodatná odchylka reziduí je 1,12859. Průměrná absolutní odchylka (MAE) 0,920311 je průměrná hodnota reziduí. Durbin-Watsonova (DW) statistika testuje stanovení reziduí, jestli zde působí nějaká významná korelace založená na pořadí, v jakém se vyskytují v datovém souboru. Protože hodnota P je menší než 0,05, je zde náznak možné mnohonásobné korelace.

5.4.1 Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými popel a prchavá hořlavina v uhelné směsi

Grafický výstup 21 ukazuje výsledky vhodného modelu vícenásobné lineární regrese charakterizující vztah mezi CRI a dvěma nezávislými proměnnými charakterizujícími komplexněji vlastnosti uhlí.



Obrázek 21 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, popel a prchavá hořlavina v uhelné směsi

$R^2 = 20,2838 \%$

R^2 (upravený pro modely s různými proměnnými) = 17,1577 %

Standardní chyba odhadu = 1,22875

Průměrná absolutní chyba = 0,930432

Durbin-Watsonova statistika = 1,63221 (P = 0,0731)

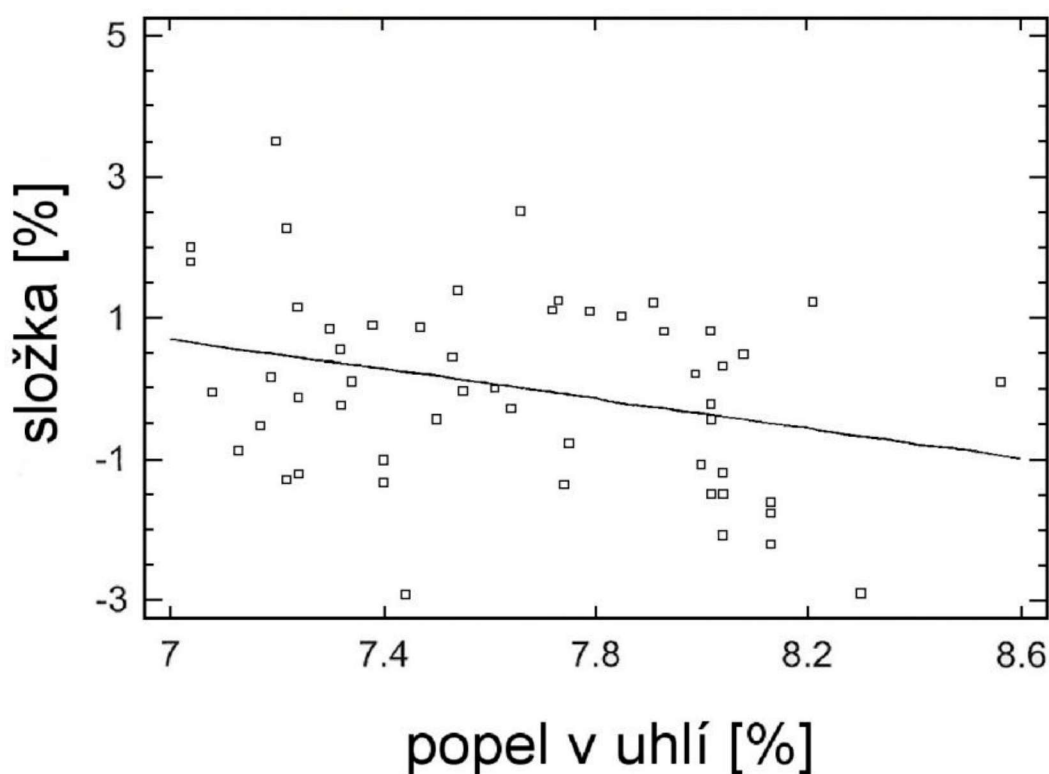
Rovnice modelu je

$$CRI = 31,0119 - 1,48299 \times \text{popel v uhlí} + 0,443758 \times \text{prchavá hořlavina}$$

Podle kritéria P, které je vyšší než 0,05, není tento model statisticky významný.

5.4.2 Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými popel a podíl inertinitu v uhelné směsi

Grafický výstup 22 ukazuje výsledky vhodného modelu vícenásobné lineární regrese charakterizující vztah mezi CRI a dvěma nezávislými proměnnými charakterizujícími komplexněji vlastnosti uhlí.



Obrázek 22 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, popel a podíl inertinitu v uhelné směsi

$$R^2 = 9,26181 \%$$

$$R^2 \text{ (upravený pro modely s různými proměnnými)} = 5,70345 \%$$

$$\text{Standardní chyba odhadu} = 1,31095$$

$$\text{Průměrná absolutní chyba} = 1,08055$$

$$\text{Durbin-Watsonova statistika} = 1,57636 \text{ (} P = 0,0406 \text{)}$$

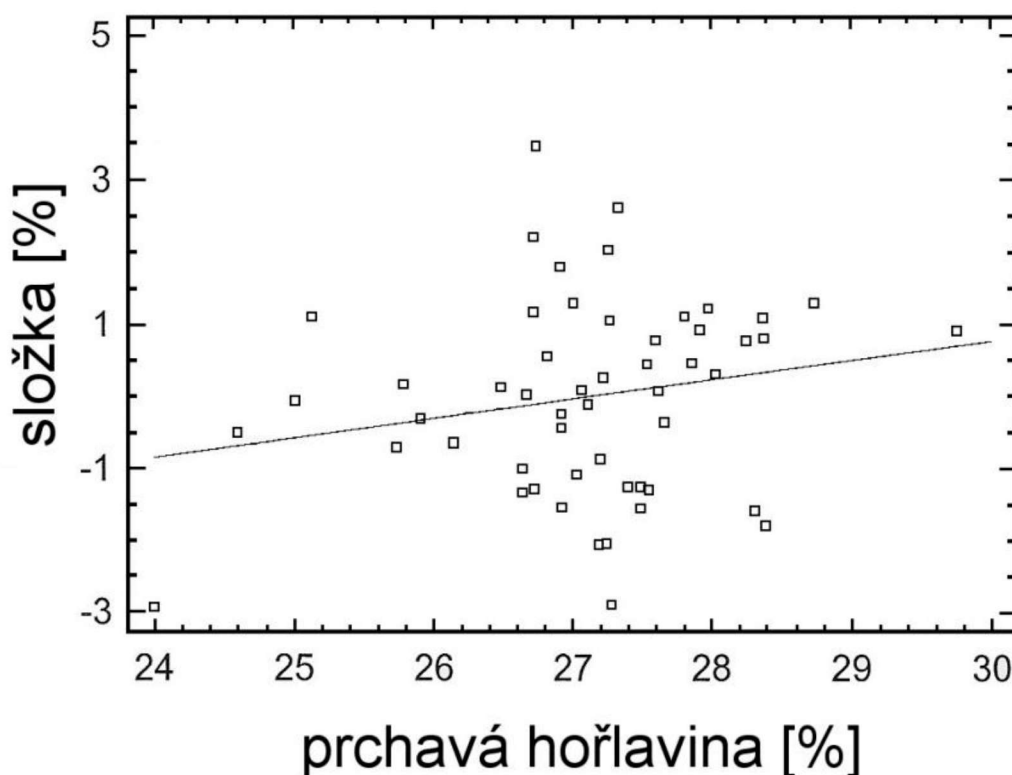
Rovnice vhodného modelu je

$$CRI = 39,41 - 1,05163 \times \text{popel v uhlí} + 0,0131998 \times \text{Inertinit}$$

Statistickou výhodnost modelu potvrzuje hodnota kritéria P, která je pod 0,05 avšak úroveň korelace je nízká.

5.4.3 Vícenásobná lineární regrese mezi indexem reaktivity CRI a proměnnými prchavá hořlavina a podíl inertinitu v uhelné směsi

Grafický výstup 23 ukazuje výsledky vhodného modelu vícenásobné lineární regrese charakterizující vztah mezi CRI a dvěma nezávislými proměnnými charakterizujícími komplexněji vlastnosti uhlí.



Obrázek 23 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, prchavá hořlavina a podíl inertinitu v uhelné směsi

$$R^2 = 5,08318 \%$$

$$R^2 \text{ (upravený pro modely s různými proměnnými)} = 1,36095 \%$$

$$\text{Standardní chyba odhadu} = 1,34079$$

$$\text{Průměrná absolutní chyba} = 1,01472$$

$$\text{Durbin-Watsonova statistika} = 1,54559 \text{ (} P = 0,0308 \text{)}$$

Rovnice vhodného modelu je

$$CRI = 23,3711 + 0,269774 \times \text{prchavá hořlavina} + 0,0382784 \times \text{Inertinit}$$

Z uvedených závislostí vícenásobné regrese s dvěma nezávisle proměnnými vyplývá, že úroveň vzájemné korelace je na nižší úrovni než v případě výše uvedené regresní závislosti se třemi nezávisle proměnnými. To podporuje názor, že větší počet vhodně zvolených, nezávisle proměnných charakterizujících jednotlivé vlastnosti uhelné směsi umožňuje lépe modelovat predikci prostřednictvím statistických metod.

5.5 Závislost reaktivity koksu na podílu uhlí z jednotlivých důlních lokalit

Vedle sledovaných vlastností namíchané uhelné směsi se na koksově rovněž sledují vlastnosti uhlí z jednotlivých důlních lokalit (doly OKR, doly zahraničních revírů – uhelné komponenty A, B, C, atd.). U jednotlivých druhů komponent se sledují prakticky tytéž vlastnosti jako u uhelných směsí, je však velmi problematické vypočítávat vlastnosti směsi na základě váženého průměru z jednotlivých druhů uhlí. Řada vlastností uhlí nemá aditivní charakter (např. dilatace, index puchnutí, koksovatelnost). Na budoucí vlastnosti vyráběného koksu lze usoudit i z hmotnostních podílů jednotlivých uhelných komponent ve směsi. V rámci diplomové práce bylo provedeno i statistické hodnocení v tomto směru a získané výsledky jsou diskutovány níže.

Vstupní údaje o složení uhelných směsí a jim odpovídající vlastnosti koksu jsou uvedeny v tabulce v příloze č. 2. Pro vlastní hodnocení byl opět použit software Statgraphic a metody jednoduché statistické analýzy.

5.5.1 Vztah mezi složením uhelné vsázky z jednotlivých uhelných komponent a výslednou reaktivitou vyrobeného koksu

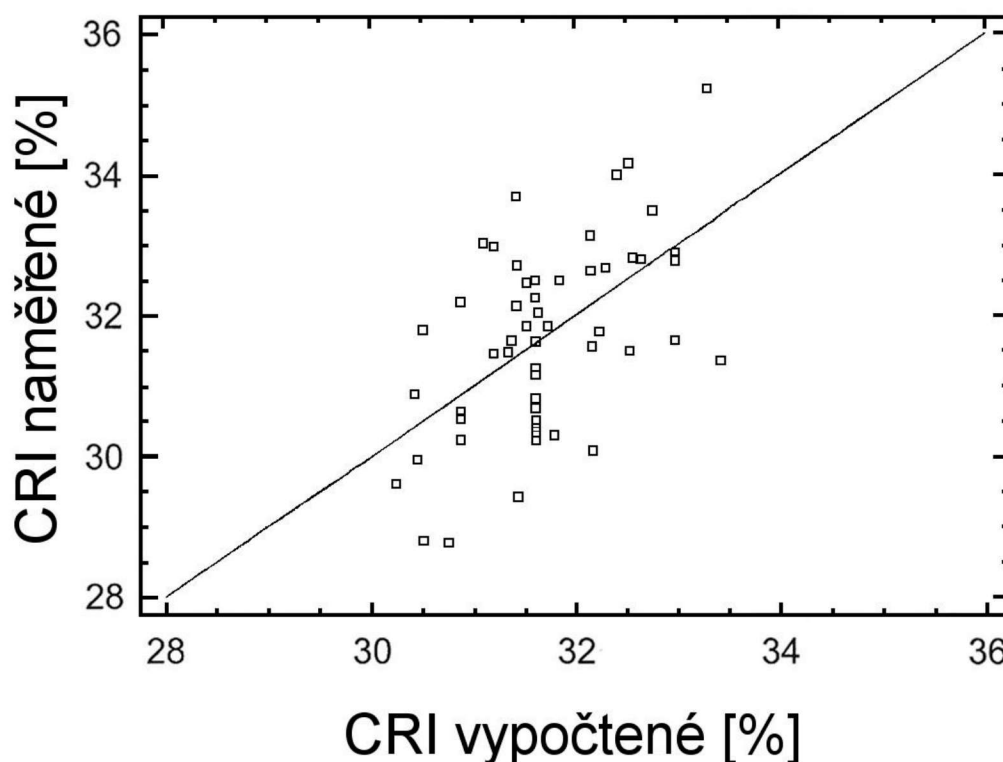
Pro statistické hodnocení byl opět použit software Statgraphic, kde symboly A až F označují všechny, při sledovací kampani hodnocené druhy uhlí. Uhlí A a E patřily k hůře koksujícím druhům, ostatní druhy C, D, F patřily k uhlím lépe koksujícím typu koksožirné a žirné.

Tabulka 2 CRI v závislosti na obsahu komponent

CRI	objem komponent v uhelné směsi					
	A	B	C	D	E	F
33,49	10	15	15	10	20	30
32,90	10	15	15	15	20	25
32,78	10	15	15	15	20	25
31,65	10	15	15	15	20	25
29,43	10	15	35	15	10	15
31,78	10	15	20	15	10	30
32,46	10	10	25	10	10	35
32,46	10	10	25	10	10	35
30,31	10	10	20	10	10	40
31,85	10	10	25	10	10	35
34,16	15	10	20	20	10	25
32,14	15	10	25	0	10	40
31,80	5	10	30	0	10	45
33,7	15	10	25	0	10	40
32,72	15	10	25	0	10	40
28,8	5	10	30	0	10	45
30,09	15	10	15	5	10	45
32,50	15	10	25	10	10	30
31,56	15	10	15	5	10	45
32,8	15	10	10	10	10	45
35,22	15	5	10	20	20	30
31,26	15	5	25	10	10	35
31,48	15	5	30	10	10	30
30,23	15	5	25	10	10	35
30,51	15	5	25	10	10	35
30,69	15	0	25	10	15	35
30,36	15	0	25	10	15	35
30,82	15	0	25	10	15	35

CRI	objem komponent v uhelné směsi					
	A	B	C	D	E	F
34,00	15	0	10	10	15	50
30,41	15	0	25	10	15	35
32,50	15	0	25	10	15	35
32,25	15	0	25	10	15	35
32,82	15	5	15	20	10	35
28,78	5	5	25	5	10	50
30,88	5	5	35	10	10	35
31,63	15	5	25	10	10	35
31,16	15	5	25	10	10	35
29,61	5	10	35	0	10	40
29,96	5	10	35	5	10	35
32,04	15	10	25	5	10	35
31,46	5	10	25	10	10	40
32,63	5	10	15	20	10	40
33,03	10	10	25	0	10	45
32,98	5	10	25	10	10	40
33,15	5	10	15	20	10	40
31,37	15	15	0	10	10	50
32,67	10	15	15	10	10	40
32,19	0	10	25	10	10	45
30,64	0	10	25	10	10	45
30,24	0	10	25	10	10	45
30,54	0	10	25	10	10	45
31,85	10	10	25	15	10	30
31,5	10	10	10	15	10	45
31,65	15	0	25	10	10	40

Statistická vícenásobná regrese mezi podílem uhlí A, C, D, F a výslednou reaktivitou koksů CRI, prokázala následující charakter vzájemné souvislosti. Viz. následující obrázek 24 a navazující text.



Obrázek 24 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se čtyřmi komponenty uhelné směsi

Regresní rovnice modelu má tvar

$$CRI = 35,5805 + 0,0173887 \times A - 0,100858 \times C - 0,00534101 \times D - 0,0473537 \times F$$

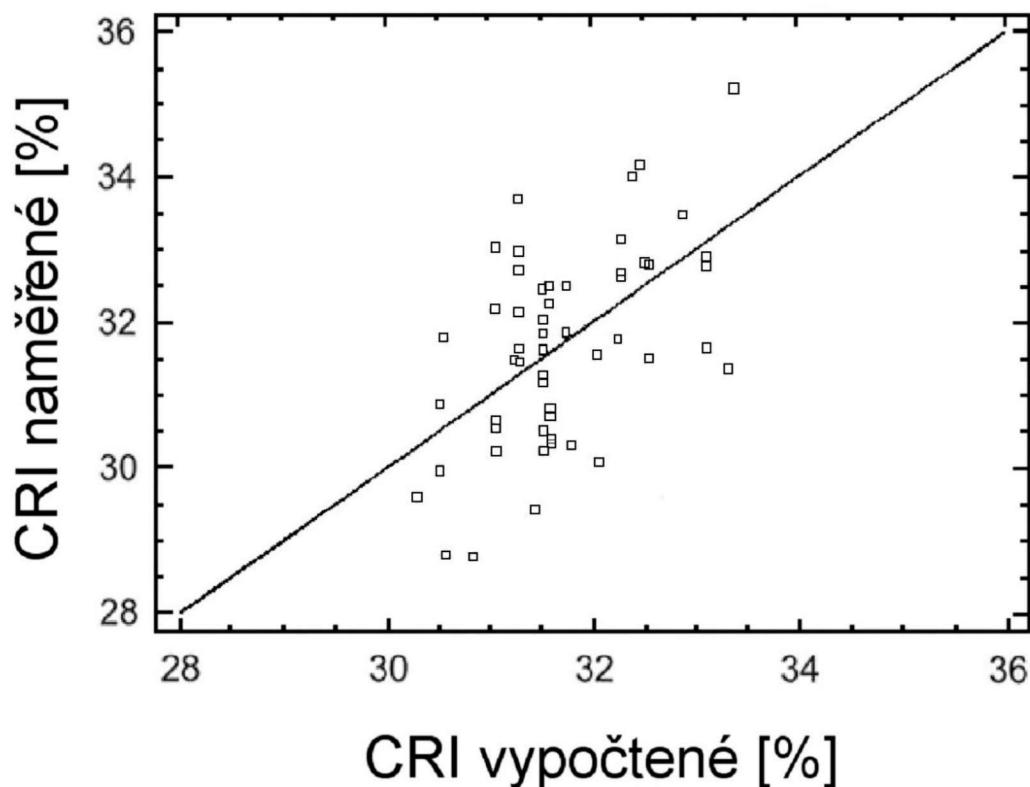
Rovnice je statisticky významná, protože hodnota P je menší než 0,05. Koeficient determinace R^2 dosahuje hodnoty 31,03.

Při snížení počtu proměnných ze čtyř na tři proměnné byla zjišťována vícenásobná regrese mezi druhy uhlí C, E a F a výslednou reaktivitou koksu CRI. Dosažený výsledek je obdobný jako v předchozím případě a to jak co se týče koeficientu determinace R^2 (31 %), tak hodnoty parametru P, která je rovněž pod hraniční hodnotou 0,05.

Vlastní regresní rovnice má tvar

$$CRI = 35,477 - 0,09993 \times C + 0,0141579 \times E - 0,0459202 \times F$$

Nepříliš velkou přesnost modelu dokumentuje grafické vyjádření na grafickém obrázku 25.



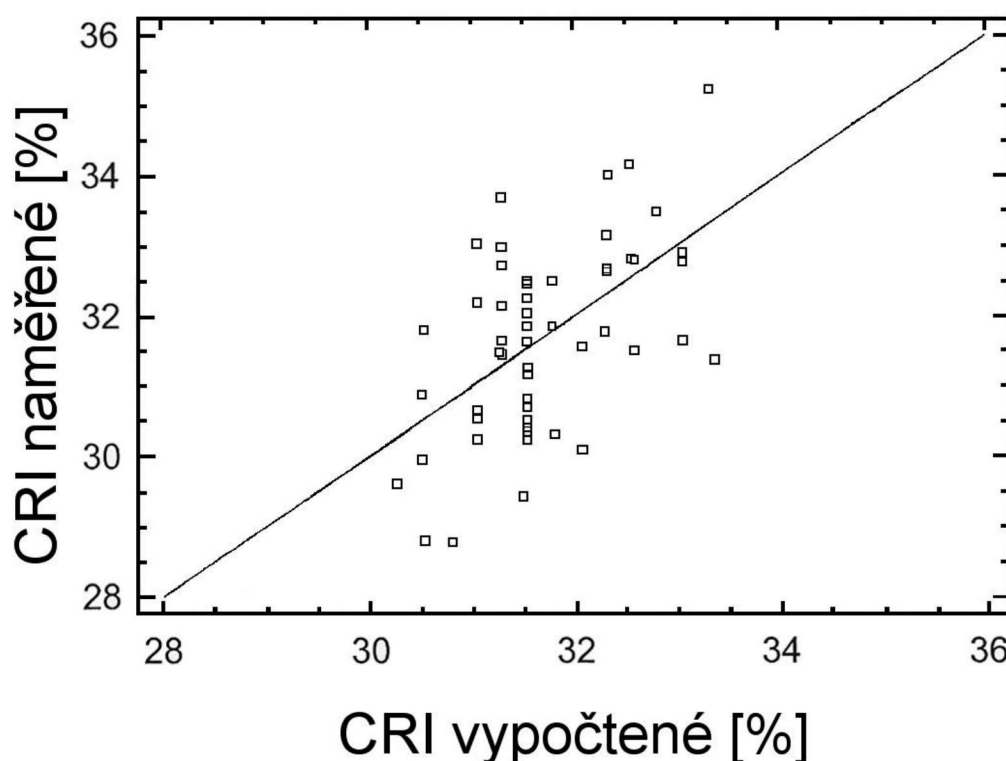
Obrázek 25 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se třemi komponenty uhelné směsi

Zlepšení výpovědní schopnosti multiregresního modelu nepřineslo ani snížení počtu druhů uhlí na pouhé dva druhy. I v tomto případě bylo dosaženo obdobné hodnoty koeficientu determinace (30 %), hodnota parametru P byla menší než hodnota kritické meze pro statistickou významnost 0,05 ($P = 0,043$).

Tvar regresní rovnice byl následující

$$CRI = 35,8201 - 0,102648 \times C - 0,0491068 \times F$$

Graficky je přesnost modelu zachycena na grafickém vyjádření na obrázku 26.



Obrázek 26 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se dvěma komponenty uhelné směsi

Získané výsledky nejsou příliš průkazné a ukazují, že z poměru jednotlivých uhelných komponent ve směsi nelze s větší přesností prognózovat výslednou hodnotu parametru reaktivity koksu (CRI). Ani při zvyšování počtu zadaných nezávislých komponent nedošlo k podstatnému zvýšení výpovědní schopnosti statistického modelu.

Významnou příčinou málo zřetelných souvislostí je zřejmě nízká stabilita samotných vlastností jednotlivých uhlí, kdy se pod stejným názvem dolu mohou skrývat i dosti odlišné hodnoty jednotlivých parametrů. Ve srovnání s poněkud výraznějšími výsledky statistické analýzy vztahu vlastností uhelné směsi – vlastností koksu, bude pro predikci výstupních parametrů a tedy i pro jejich následné řízení v současnosti vhodnější sledování vlastností uhelných směsí.

Pro oba typy regresních rovnic, a to jak stanovení CRI z parametrů uhelné směsi, tak stanovení CRI z podílu jednotlivých druhů uhlí ve směsi, neumožňují ještě přímou optimalizaci hodnoty CRI u vyráběného koksu. Přesto však snadná prognóza různých

možných disponibilních variant umožní alespoň porovnání jednotlivých typů vsázek z pohledu dnes nejvýznamnější kvalitativní charakteristiky koksu.

Úkol stanovení vztahu mezi kvalitativními parametry koksu (CRI, CSR) je velmi obtížný pro vysokopecní odborníky, kdy je nutno především zvážit, který parametr vysokopecního pochodu je vlastně v současné době nejvýznamnější. V případě, že by se jednalo o více významných parametrů, byl by nutný určitý (váhový) poměr mezi nimi (např. měrná spotřeba koksu, kvalita produkce, výrobnost, ...).

V případě, že tento úkol nebude uspokojivě vyřešen, nepomůže ani lepší schopnost koksárenské výroby připravit koks "optimálních" vlastností.

6 ZÁVĚR

Současná vysokopecní praxe vyžaduje koks s co možná nízkým obsahem alkálií a síry, stabilizovaný, s malým podílem trhlin a bez vnitřním pnutím, s minimálním podílem drobných zrn, vysokou pevností a zejména s přiměřenou reaktivitou.

Předložená diplomová práce je zaměřena na složení a vlastnosti uhelné směsi pro výrobu vysokopecního koksu. Kvalita koksu je hodnocena zejména moderní zkouškou NSC (Nippon Steel Corporation), která umožňuje i stanovení nejvýznamnější fyzikálně chemické charakteristiky – reaktivity. Na reaktivitu mají vliv fyzikální a chemické vlastnosti uhelné směsi, které vyplývají především z vlastností jednotlivých uhlí.

Závěry ze studia odborné literatury i analytické práce provedené v teoretické části práce za účelem hodnocení vysokopecního pochodu ukazují, že reaktivita koksu v českých podmínkách je pro disponibilní rudnou vsázku příliš vysoká.

Možnosti ovlivnění výsledné reaktivity koksu je nutno hledat především v oblasti jeho výroby. Provedené výzkumné práce prokázaly určitou souvislost mezi vlastnostmi uhelné směsi a výslednou reaktivitou, kdy zejména složení uhelné směsi a obsah popela, macerálové složení jednotlivých uhlí a stupeň prouhelnění patří mezi nejvýznamnější.

Experimentální data pro diplomovou práci byla získána z provozu jedné české koksovny v období prvního čtvrtletí roku 2011. Teoretický rozbor problematiky provedený v úvodní části práce, umožnil při respektování reálných možností provozního pracoviště vybrat nejvýznamnější parametry charakterizující použitá uhlí. U uhlí byl stanoven obsah popela, obsah prchavé hořlaviny, index puchnutí, dilatace a macerálové složení. Jako nejdůležitější test kvality koksu byla vybrána reaktivita koksu dle zkoušky NSC.

Tabulka parametrů pro statistické zpracování byla vytvořena ze souhrnu parametrů uhlí a koksu za období sledovací kampaně. Pro zjištění charakteru a míry vzájemné souvislosti mezi parametry kvality uhlí a výstupními parametry kvality koksu byly použity metody matematické statistiky s využitím produktu Statgraphic. Nejdůležitější získané regresní vztahy a korelace byly analyzovány v závěrečné části práce.

Nejdříve byla hodnocena vzájemná souvislost mezi oběma charakteristickými parametry testu NSC, parametry CRI a CSR. Výsledky prokázaly poměrně těsnou statistickou

souvislost mezi oběma parametry, přičemž koks s vysokou pevností po reakci obvykle vykazoval nižší reaktivitu a naopak.

Následující statistická analýza byla zaměřena na studium vztahu mezi parametry uhlí (popel, prchavá hořlavina, podíl inertinitu) a parametrem CRI. U všech sledovaných vlastností uhlí byl prokázán statisticky významný vztah na úrovni spolehlivosti 99 % respektive 95 %. V jednoduchých korelačních vztazích byla zjištěna nejtěsnější závislost pro vliv podílu inertinitu nejnižší naopak pro vliv prchavé hořlaviny. Charakter vlivu vyjádřený znaménkem u koeficientu jednotlivých proměnných odpovídal literárním výsledkům až na případ popela v uhlí, který je v práci podrobně diskutován.

Úspěšný byl pokus o prognózu parametru CRI prostřednictvím vícenásobné regrese. Jako nezávisle proměnné byly použity obsah popela v uhlí, obsah prchavé hořlaviny a podíl inertinitu. Z regresní rovnice vyplývá, že vyšší obsah popela v uhlí snižuje reaktivitu koksu, vyšší obsah prchavé hořlaviny reaktivitu koksu zvyšuje a ke zvyšování reaktivity přispívá i vyšší obsah inertinitu v uhlí, což je v souladu s převládajícími literárními názory. Na solidní úrovni je také hodnota indexu korelace, kdy třetinu změn parametru CRI lze vysvětlit změnami použitých proměnných. Uvedená vícenásobná lineární regrese umožňuje sestavení korektního matematického modelu prognózy reaktivity koksu, na základě znalostí výše uvedených parametrů u dodaných uhlí.

Na budoucí vlastnosti vyráběného koksu lze usoudit i z hmotnostních podílů jednotlivých uhelných komponent ve směsi. V rámci diplomové práce bylo provedeno i statistické hodnocení v tomto směru. Statistická vícenásobná lineární regrese mezi podílem různých druhů uhlí a výslednou reaktivitou prokázala sice statisticky významnou, ale nepřiliš těsnou míru vzájemné souvislosti, kdy zlepšení výpovědní schopnosti multiregresního modelu nepřineslo ani snížení počtu uhlí na tři a později na pouhé dva druhy.

Ve všech případech bylo dosaženo obdobné hodnoty koeficientu determinace (30 %) a hodnota parametru P byla menší než hodnota kritické meze pro statistickou významnost. Získané výsledky ukázaly, že prognóza kvality koksu získaná z podílu jednotlivých uhlí ve směsi nepřevyšuje přesnost prognózy z vlastností uhelné směsi, a že pro praktické využití není zatím příliš vhodná. Významnou příčinou statisticky méně zřetelných souvislostí je zřejmě nízká úroveň stability samotných vlastností jednotlivých uhlí, kdy se pod stejným názvem těžební lokality (dolu) mohou skrývat i dosti odlišné hodnoty jednotlivých parametrů.

Ve srovnání s poněkud výraznějšími výsledky statické analýzy vztahu vlastnosti uhelné směsi, vlastnosti koksu bude pro predikci výstupních parametrů i pro jejich následné řízení v současnosti účelnější vycházet z vlastností uhelných směsí.

Seznam použité literatury

- [1] LEEDER, R. et al. Deterioration of Coking Coal Quality in Samples and Stockpiles. 6th *European Coke and Ironmaking Congress: Coking coal and coke characterisation*. [CD-ROM]. Düsseldorf, Germany 27 June – 1 July 2011.
- [2] KRET, J. Requirements on the Quality of Coke for the Modern Ironmaking Technologies [online], poslední revize 5.5.2011 [cit.2012-05-04]. Dostupné z: < http://www.ams.tuke.sk/data/ams_online/1997/number4/mag09/mag09.pdf >
- [3] KUSHNAREV, A. V. et al. Optimizing The Coking Coal Employed at OAO NTMK to Ensure Competitive CSR and CRI Values of Coke. *Steel in Translation*. 2007, Vol. 37, No. 11, pp. 948–953. ISSN 0967-0912
- [4] KONSTANCIÁK, A. The Selection of Coal Mixes for the Production of Blast-Furnace Coke. *Acta Metallurgica Slovaca Conference, Vol.1*. 2010, No.4, pp. 62-65. ISSN 1338-1660.
- [5] ULANOVSKII, M. L. Influence of the Composition of Coal Ash on Its Flow Temperature and on the CSR and CRI Values of the Coke Produced. *Coke and Chemistry*. 2010, Vol. 53, No. 1, pp. 19–24. ISSN 1068-364X.
- [6] STANKEVICH, A. S. et al. Predicting CSR and CRI of Coke on the Basis of the Chemical and Petrographic Parameters of the Coal Batch and the Coking Conditions. *Coke and Chemistry*. 2008, Vol. 51, No. 9, pp. 357–363. ISSN 1068-364X.
- [7] ZOUBKOVA, V. et al. The Influence of Mineral Matter on Transport of Coal Plastic Mass and on Volume of Coal Charge During Carbonisation. *Fuel Processing Technology*. 86 (2005), pp. 1403–1417. ISSN 0378-3820.

-
- [8] LEMAIGNEN, L. ZHUO, Y., REED, G., P., DUGWELL, D., R., KANDIYOTI, R. Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. *FUEL*, vol. 81, Issue 3 (2002), pp.315-326. ISSN 0016-2361.
- [9] ZHANG, L., ATSUSHI, S., NINOMIYA, Y., SASAOKA, E. Partitioning of sulfur and calcium during pyrolysis and combustion of high sulfur coals impregnated with calcium acetate as the desulfurization sorbent. *FUEL*, vol. 83, issue7-8 (2004), pp. 1039-1053. ISSN 0016-2361.
- [10] ZOUBKOVÁ, V. Some Peculiarities of Formation Mechanism of Metallurgical Coke from Polish Coals. *FUEL* 83. (2004), pp. 1205–1214. ISSN 0016-2361.
- [11] OLULANA, A. O. et al. Effects of Pre-heating on the MICUM Strength of Coke from a Coal Blend Including 5% of Non-caking Nigerian OKABA Coal. *Petroleum & Coal* 53 (1), pp. 8-12, 2011. ISSN 1337-7027.
- [12] DÍEZ, M. A., ALVAREZ, R., BARRIOCANAL, C. Coal for Metallurgical Coke Production: Predictions of Coke Quality and Future Requirements for Cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 5. Issues 1-4, May 2002, pp. 389-412.
- [13] ADELEKE, A. O. et al; Characterization of Ajaokuta Coke for Blast Furnace Ironmaking. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 5. No.2, pp. 155-165, 2006.
- [14] KUCKOVÁ, A. et al.; The Influence of Type Composition of Coal Charge on Coke Quality. *Acta Metallurgica Slovaca*. Vol. 14, 2008, pp. 113 – 118. ISSN 1335-1532.
- [15] CZUDEK, S. et al.; Zkoumání vztahu mezi petrografickou skladbou uhlí a parametry CSR/CRI korespondujícího karbonizátu. *Hutnické listy* č. 5, roč. LXIV. 2011, s. 3-6. ISSN 0018-8069.

-
- [16] KARDAS, E., et al. Selected elements of economics of blast furnace process.. *Acta Metallurgica Slovaca*, 13, 2007, pp. 497 - 501. ISSN 1335-1532.
- [17] PUSTĚJOVSKÁ, P., BROŽOVÁ, S., JURSOVÁ, S. Possibilities of black-coal tar and brown-coal tar utilization for production in blast furnace. *Hutnik - Wiadomości Hutnicze*. LXXVII, Wrzesień 2010, No. 9. pp. 454-456. ISSN 1239-3534.
- [18] GEERDES, M. et al. *Modern Blast Furnace Ironmaking*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2004, 126 p. CD-ROOM.
- [19] PUSTĚJOVSKÁ, P., BROŽOVÁ, S., JURSOVÁ, S. Environmental benefits of coke consumption decrease. *METAL 2010*. 18. - 20.5. 2010 Rožnov pod Radhoštěm, s. 79 - 83. ISBN 978-80-87294-17-8.
- [20] BABICH, A. et al. *Ironmaking*. Textbook, RWTH Aachen University. Aachen 2008, 402 p. ISBN 386-13-099-71.
- [21] ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J. *Uhlí – zdroje, procesy, užití*. 1. vyd. Ostrava : Montanex, Ostrava 2002, 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [22] OKK Koksovny, a.s. [online]. Ostrava : OKK Koksovny, a.s. [cit 2012-4-4]. Dostupný na WWW: <<http://www.koksovny.cz>>.
- [23] BILÍK, J. *Aktuální problémy užití uhlí v metalurgii železa*. Monografie. VŠB-TU Ostrava 2002, 1. vydání, VŠB-TU Ostrava, s. 67. ISBN 80-248-0179-5.
- [24] PUSTĚJOVSKA, P., BILÍK, J. Účinnost použití vodíku při redukčních pochodech v metalurgii železa. *Hutnické listy* 1/2011, roč. LXIV, s. 4-10. ISSN 0018-8069.

-
- [25] ČSN ISO 7404-2:2009. *Metody petrografické analýzy uhlí - část 2: Metody přípravy vzorků uhlí*. Druhé vydání. Praha: Český normalizační institut, 2009-10-01. 16 s. Třídící znak 44 1345.
- [26] ČSN ISO 7404-3:2009. *Metody petrografické analýzy uhlí - část 3: Metoda stanovení složení macerálových skupin*. Třetí vydání. Praha: Český normalizační institut, 2009-10-01. 12 s. Třídící znak 44 1345.
- [27] ČSN ISO 562:2010. *Černá uhlí a koks - Stanovení prchavé hořlaviny*. Třetí vydání. Praha: Český normalizační institut, 2010-06-15. 16 s. Třídící znak 44 1366.
- [28] ČSN ISO 349:1995. *Černá uhlí - Dilatometrická zkouška podle AUDIBERT - ARNU*. Praha : Český normalizační institut, 1995-09-01. 16 s. Třídící znak 44 1374.
- [29] ČSN ISO 501:2003. *Uhlí - Stanovení indexu puchnutí v kelímku*. Třetí vydání. Praha: Český normalizační institut, 2003-11-01. 12 s. Třídící znak 44 1373.
- [30] ČSN ISO 1171:2001. *Tuhá paliva - Stanovení popela*. Třetí vydání. Praha: Česká normalizační institut, 2001-10-01. 8 s. Třídící znak 44 1378.
- [31] ISO 18894:2001. *Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)*. Geneva : ISO Central Secretariat. 2001-06-05. s. 16.

Seznam obrázků

Obrázek 1 Železonosná vsázka	4
Obrázek 2 Metalurgický koks	5
Obrázek 3 Zóny ve vysoké peci	6
Obrázek 4 Koksárenská baterie s jednotlivými komorami	8
Obrázek 5 Vytlačený koks	9
Obrázek 6 Dochlazení koksu na koksové rampě	10
Obrázek 7 Buben pro zkoušku Micum	11
Obrázek 8 Hnací síla chodu vysoké pece	13
Obrázek 9 Vztah mezi indexem CSR a odrazností uhlí	15
Obrázek 10 Degradace koksu od přístavu až po výfučny	16
Obrázek 11 Analytický diagram technologické práce vysoké pece	20
Obrázek 12 Možnosti ovlivnění spotřeby uhlíku ve vysoké peci změnou reaktivity koksu	21
Obrázek 13 Retorty na vzorek koksu pro zkoušku NSC	23
Obrázek 14 Pec pro zkoušku NSC	24
Obrázek 15 Zkušební rotační buben	24
Obrázek 16 Regresní závislost mezi parametry CRI a CSR	28
Obrázek 17 Regresní závislost mezi parametrem CRI a obsahem popelu v uhlí	30
Obrázek 18 Regresní závislost mezi parametrem CRI a obsahem prchavé hořlaviny	32
Obrázek 19 Regresní závislost mezi parametrem CRI a podílem inertinitu	34
Obrázek 20 Závislost mezi CRI v praxi zjištěným a CRI vypočteným z regresní rovnice	36
Obrázek 21 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, popel a prchavá hořlavina v uhelné směsi ..	38
Obrázek 22 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, popel a podíl inertinitu	39
v uhelné směsi	39
Obrázek 23 Vícenásobná závislost mezi parametry CRI, prchavá hořlavina a podíl inertinitu v uhelné směsi	40
Obrázek 24 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se čtyřmi komponenty uhelné směsi	44
Obrázek 25 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se třemi komponenty uhelné směsi	45
Obrázek 26 Závislost mezi CRI naměřeným a CRI vypočteným z regresní rovnice se dvěma komponenty uhelné směsi	46

Seznam tabulek

Tabulka 1 Hodnoty pro analýzu ve Statgraphicu.....	26
Tabulka 2 CRI v závislosti na obsahu komponent.....	42

Seznam příloh

1. Zkoušky prováděné u uhlí podle norem ČSN ISO
2. Tabulka vstupních údajů směsi uhlí a z něho vyrobeného koksu